

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年7月28日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/069705 A1

(51) 国際特許分類: H05K 3/06, B32B 9/00, 15/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000267

(22) 国際出願日: 2005年1月13日 (13.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-008508 2004年1月15日 (15.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大
字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中川徹 (NAKA-
GAWA, Tohru).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナ-
ーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTOR-
NEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目
8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

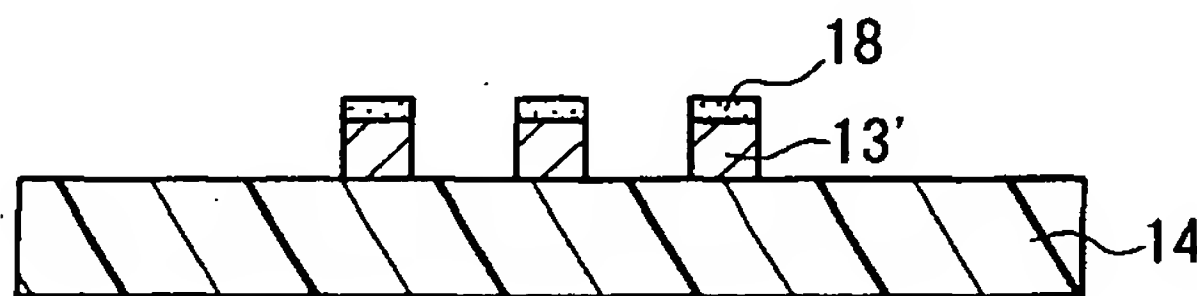
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL PATTERN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属パターン及びその製造方法



(57) Abstract: Metal pattern (13') obtained
through formation on a substrate surface
and etching, which metal pattern (13') has
masking film (18) formed through adsorption
of a monomolecular film containing fluorinated
alkyl chains $(CF_3(CF_2)_n-; n$ is a natural number)
on a metal film surface and penetrating of a

molecule having mercapto (-SH) or disulfido (-SS-) into interstices between molecules constituting the monomolecular film. This metal pattern is produced by forming a monomolecular film containing fluorinated alkyl chains $(CF_3(CF_2)_n-; n$ is a natural number) on a metal film surface; coating the surface of the monomolecular film with a solution in which a molecule having mercapto (-SH) or disulfido (-SS-) is dissolved so that the molecule having mercapto (-SH) or disulfido (-SS-) penetrates into interstices between molecules constituting the monomolecular film to thereby form a masking film; and exposing the metal film surface to an etching solution to thereby waste metal region devoid of the masking film.

(57) 要約: 本発明の金属パターンは、基板の表面に形成され、エッチングされた金属パターン(13')であって、金属パターン(13')の金属膜表面にはフッ化アルキル鎖 $(CF_3(CF_2)_n-; n$ は自然数) を含む吸着された単分子膜が形成され、前記単分子膜を構成する分子間にメルカプト基 (-SH) 又はジスルフィド基 (-SS-) を有する分子が浸入してマスキング膜(18)が形成されている。この金属パターンは、フッ化アルキル鎖 $(CF_3(CF_2)_n-; n$ は自然数) を含む単分子膜を金属膜表面に形成し、前記単分子膜の表面に、メルカプト基 (-SH) 又はジスルフィド基 (-SS-) を有する分子が溶解した溶液を塗布して、前記単分子膜を構成する分子間にメルカプト基 (-SH) 又はジスルフィド基 (-SS-) を有する分子を浸入させてマスキング膜を形成し、エッチング液を前記金属膜表面に曝して前記マスキング膜の無い金属領域をエッチングして得る。

WO 2005/069705 A1

明 細 書

金属パターン及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微細加工が可能な金属パターン及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属のパターンは、通常、フォトリソグラフィ法によって形成されている。以下にフォトリソグラフィ法の概略を示す。金属膜が形成された基板にレジスト液をスピコート法により塗布した後低温で乾燥して余分な溶媒を除去する。次に、フォトマスクを基板に密着させ、紫外線を照射する。これにより、レジスト膜表面には光の照射された領域と照射されていない領域が形成される。光の照射された領域と照射されていない領域では、レジスト現像液に対する耐久性に差が生じる。次に、基板をレジスト現像液に曝し、光の照射された領域のみを除去(ポジ型レジスト使用の場合)、もしくは、光の照射されていない領域のみを除去(ネガ型レジスト使用の場合)する。その後、基板を高温で焼成してレジストの密度を高めて、エッチング液に対する耐久性を高める。次に、この基板をエッチング液に曝すことにより、レジスト膜の無い領域の金属を除去する。最後に、レジスト剥離液でレジストを除去し、金属のパターンを形成する。フォトリソグラフィ法は半導体デバイスを形成する上で必須の技術であり、現在においてはサブミクロンのパターンを正確に形成することが容易である。

[0003] フォトリソグラフィ法は金属のパターニング法として大変有用であるが、いくつかの課題がある。一つ目の課題は、レジスト塗布工程においてレジスト液の90%以上が無駄に捨てられてしまい、材料が浪費されることである。二つ目の課題は、現像と剥離工程において環境に悪影響を及ぼす恐れのある有機溶剤を多量用いる必要があり、環境保護の面から好ましくないことである。三つ目の課題は、多品種の製品を少量生産しようとした場合、品種ごとに高価なフォトマスクを作製する必要があり、製造コストが高くなることである。さらに、フォトリソグラフィ法は多数の工程が必要であり、もう少し工数の少ない方法が開発できれば製造コストの低減につながる。

[0004] 近年、これらのフォトリソグラフィ法の課題を解決するために、インクジェット法やマ

イクロスタンピング法を用いた金属のパターン形成方法が提案されている。以下にこれらの方法を説明する。

[0005] (1) インクジェット法を用いた金属パターン形成方法

これは、インクジェット式プリンタの技術を利用したものである。インクジェット式プリンタによる描画の仕組みは(以下、インクジェット法と記す)、ノズル板上に開けられた直径数十 μm の多数のノズル孔からそれぞれ数ピコリットルのインクを紙などの印字体に向けて吐出し、吐出したインクを印字体の所定の位置に配置することである。インクを記録媒体の所定の位置に配置するために、ノズル板と印字体をそれぞれ機械的に動かしてこれらの相対的な位置を制御しながらインクを吐出する。原理的には、ノズル孔を小さくすることや液体の吐出方法を工夫することで、サブミクロン幅の線も描画することが可能である。

[0006] インクジェット法で金属ペーストを吐出して基板に描画すれば、金属パターンを形成することができる。この方法を用いれば、吐出材料を無駄なく使え、省資源化が計れ、さらに、レジストの現像、剥離工程がなくなるため有機溶剤を多量に使うこともなくなり環境保護の面から望ましい。さらに、インクジェット法を用いた方法は、コンピュータ上で作製したデジタルデータを用いて液体を吐出してパターンを基板に直接形成するため、高価なフォトマスクは必要なくなり、また、露光と現像工程を省けるため、低コストで多品種少量生産ができる。

[0007] また、レジスト液をインクジェット法で金属膜に描画した後、エッチング、レジスト剥離を行えば、金属パターンを形成することができる。本方法を用いれば、必要最小限度のレジスト材料を用いるだけで良く省資源化につながる。さらに、インクジェット法を用いた方法は、コンピュータ上で作製したデジタルデータを用いて液体を吐出して基板にパターンを直接形成するため、高価なフォトマスクは必要なくなり、また、露光と現像工程を省けるため、低コストで多品種少量生産ができる。

[0008] 下記特許文献1～2には、樹脂組成物中に平均粒子径が1～10nmの金属超微粒子を分散させたペーストをインクジェット法で吐出して金属の配線パターンを形成する方法が提案されている。

[0009] 下記特許文献3には、硫黄化合物が表面に吸着した金属微粒子が溶解した液体を

インクジェット法で吐出することにより金属の配線を形成する方法が提案されている。

[0010] 下記特許文献4には、平均粒子径が100nm以下の金属微粒子を水または有機溶剤中に分散させた金属微粒子インクをインクジェット法で吐出して回路パターンを形成した後、熱または光により処理して前記回路パターンに含まれる重合体もしくは界面活性剤を分解揮散させて回路を形成する方法が提案されている。

[0011] 下記特許文献5には、噴射吐出ヘッドによって液体用樹脂を噴射し、所望のパターン画像を基板に形成するとともに、この形成されたパターン画像を熱によって硬化する工程と、この硬化されたパターン画像を有する基板をエッチング液に曝してパターン樹脂の被覆されていない領域を腐食させる非被覆領域腐食工程と、不要になった前記パターン画像を除去するよりなる工程が提案されている。

[0012] 下記特許文献6には、常温で固体の熱融解インクを溶解した状態でインクジェット法により吐出し、導電性層上に描画してパターンを形成し、前記導電性層をエッチングしてパターンを形成する方法が提案されている。

[0013] (2) マイクロコンタクトプリンティング法を用いた金属パターン形成方法

図10A-Eは、マイクロコンタクトプリンティング法による金属パターンの作製方法を示した概略図である。シリコーン樹脂で作製したスタンプ101にアルカンチオール(図中ではヘキサデカンチオール、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ を用いている)を含むエタノール溶液を含浸させ、これを金や銅などの金属膜103表面に押しつけ(図10A)、アルカンチオールの単分子膜のパターン105を金属表面に形成し(図10B)その後、金属をエッチングにさらして金属パターン106を形成した後(図10C)、単分子膜をオゾンや熱などで除去する方法である(図10D)(下記非特許文献1)。104は基板である。スタンプにより、アルカンチオールはSHを介して金属と結合し、厚み1〜3nmの単分子膜105を形成する性質がある(図10E)。この単分子膜は分子が密に充填されているので、エッチング液を通さず、金属のレジスト膜として作用する。102はアルカンチオールが含浸したスタンプ領域、105は金属膜に吸着したアルカンチオールの単分子膜である。この方法により、サブミクロン幅の金のパターンを形成できることも示されている(下記非特許文献2)。スタンプ法では、スピンコート法に比べてアルカンチオールの使用量が必要最小限度ですむため、省資源化につながる。また、露光工程と現

像工程がないので、フォトリソグラフィ法より工数が少なくなり製造コストの低減につながる。さらに、アルカンチオール単分子膜は100℃以上の熱処理やオゾンにより簡単に除去できるので、レジスト剥離で使う有害な有機溶剤を使わなくても良く、環境負荷低減につながる。

[0014] インクジェット法によって金属ペーストを吐出描画する特許文献1〜4の方法は、フォトリソグラフィ法の課題を解決する方法であるが、描画した金属ペーストはそのままでは導電率が低いため、焼成して導電率を上げる必要がある。フォトリソグラフィ法で用いる金属と同等の導電率を得るためには、理想的には、金属の融点近傍の温度で焼成する必要がある。しかし、このような温度では通常の基板は熱変性するので、なるべく低温で焼成する必要がある。特に、基板が樹脂でできたプリント基板の場合、焼成温度は200℃以下が好ましい。このため、インクジェット法で形成した金属パターンの導電率は、通常のフォトリソグラフィ法で作製したものに比べると低くなる。特に、回路配線においては、導電率の低下は、デバイスの性能低下につながるので大きな問題となる。

[0015] インクジェット法でレジスト液を吐出する特許文献5〜6の方法は、従来のフォトリソグラフィ法で用いる金属膜を使用するので、金属ペーストを用いた場合のように導電率が低下することはない。しかし、インクジェット法によってレジスト液を基板に描画しようとした場合、図11A〜Cに示すように、吐出した液体111は基板112上で拡がる。113は基板に接触した液体、114は拡がった液体である。ここで、液体が拡がるということは、液体と基板との接触面積が、ノズル孔から吐出された液体の断面積(液体の直径をRとすると、 $4\pi R^2$)よりも極端に大きくなる場合をいう。基板の濡れ性と吐出液体の性質によっては、接触面積は吐出液滴の断面積の10000倍以上となることもある。図12Aで示すような範囲121に液体を吐出しようとした場合、液体が拡がらない場合は12Bに示したような正確な液体のパターン122を形成することが可能となるが、液体が拡がれば図12Cで示すようなにじんだ不正確なパターンしか形成できない。123はパターン形成領域、124は実際に形成された溶液のパターンである。

[0016] マクロコンタクトプリンティング法を用いた非特許文献1の方法は、スタンプの接触した部分のみに単分子膜が形成されるのでパターンのにじみはほとんどない。しかし、

パターンごとにスタンプを作る必要があり、他品種少量生産には向かない。

特許文献1:特開2002-299833号公報

特許文献2:特開2002-324966号公報

特許文献3:特開平10-204350号公報

特許文献4:特開2002-13487号公報

特許文献5:特許第3245410号号公報

特許文献6:特開2000-340928号公報

非特許文献1:アプライド フィジックス(Applied Physics),63巻, 4頁、1993年

非特許文献2:シンセシク メタルス(Synthetic Metals),115巻, 5頁、2000年

発明の開示

- [0017] 本発明は、前記従来法の問題を改善するため、特定の単分子膜を構成する分子間に特定の分子を浸入させてマスキング膜を形成することにより、にじみのない精密な金属パターン及びその製造方法を提供する。
- [0018] 本発明の金属パターンは、基板の表面に形成され、エッチングされた金属パターンであって、前記金属パターンの金属膜表面にはフッ化アルキル鎖($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ は自然数)を含む吸着された単分子膜が形成され、前記単分子膜を構成する分子間にメルカプト基($-\text{SH}$)又はジスルフィド基($-\text{SS}-$)を有する分子が浸入してマスキング膜が形成されていることを特徴とする。
- [0019] 本発明の金属パターンの製造方法は、基板の表面のエッチングされた金属パターンの製造方法であって、フッ化アルキル鎖($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ は自然数)を含む単分子膜を金属膜表面に形成する工程と、前記単分子膜の表面に、メルカプト基($-\text{SH}$)又はジスルフィド基($-\text{SS}-$)を有する分子が溶解した溶液を塗布して、前記単分子膜を構成する分子間にメルカプト基($-\text{SH}$)又はジスルフィド基($-\text{SS}-$)を有する分子を浸入させてマスキング膜を形成する工程と、エッチング液を前記金属膜表面に曝して前記マスキング膜の無い金属領域をエッチングする工程を含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]図1Aは本発明の一実施例の基板上に形成された金属膜上に向かって溶液をインクジェット法で吐出する様子を示した模式的断面図である。図1Bは同、インクジ

エット法で吐出された溶液が金属表面に付着した様子を示す模式的断面図である。
図1Cは同、溶液中の溶媒が乾燥した後の状態を示した模式的断面図である。図1D
は同、エッチングされ金属パターンが形成された状態を示した模式的断面図である。
図1Eは同、金属パターン上のマスキング膜が除去された後の状態を示した模式的
断面図である。

[図2]図2Aは同、単分子膜で覆われた金属膜上にメルカプト基を有する分子の溶解
した溶液が滴下された状態を示した模式的断面図である。図2Bは、図2Aの点線部
分の模式的拡大断面図である。

[図3]図3Aは同、単分子膜で覆われた金属膜表面にエッチング液が滴下された状態
を示した模式的断面図である。図3Bは同、図3Aの点線部分の模式的拡大断面図
である。

[図4]図4Aは同、レジスト膜パターンで覆われた金属膜を示した模式的断面図である。
図4Bは同、レジスト膜パターンで覆われた金属膜にエッチング後の状態を示す模
式図的断面である。

[図5]図5Aは同、単分子膜が形成された金属膜がエッチング液にさらされた様子を
分子レベルで示す模式的断面図である。図5Bは同、エッチングによって金属と単分
子膜構成分子が基板から除去された様子を示す模式的断面図である。

[図6]図6Aは同、単分子膜が形成された金属膜がエッチング液にさらされた様子を
分子レベルで示す模式的断面図である。図6Bは同、エッチングによって金属と単分
子膜構成分子が基板から除去された様子を示す模式的断面図である。

[図7]図7Aは同、単分子膜が形成された金属膜を示す模式的断面図である。図7B
は同、単分子膜にメルカプト基を有する溶液が滴下され浸入したときの金属界面の
状態を示す模式的断面図である。図7Cは同、エッチング液にさらした後の状態を示
した模式的断面図である。図7Dは同、金属上に吸着した分子を除去した後の状態
を示した模式的断面図である。

[図8]本発明の一実施例で用いるインクジェット式プリンタの全体を示した模式的斜視
図である。

[図9]図9Aは同、インクジェットヘッドのノズル孔近傍の模式的断面図である。図9B

は図9Aの一点鎖線を通して紙面に垂直な面の切断断面図である。図9Cは図9Aのノズル孔上方から見たインクジェットヘッドの平面図である。

[図10]図10Aは従来例のマイクロコンタクトプリンティング法を説明した模式図であり、金属膜上にアルカンチオールを含ませたスタンプを押しつけた状態を示した模式的断面図である。図10Bは同、スタンプを押しつけることによって、アルカンチオールの単分子膜パターンが金属膜上に形成された状態を示した模式的断面図である。図10Cは同、エッチングした後の状態を示した模式的断面図である。図10Dは同、金属上のアルカンチオール単分子膜を除去した後の状態を示した模式的断面図である。図10Eは同、金属膜上に形成されたアルカンチオールの単分子膜の状態を分子レベルで示した模式的断面図である。

[図11]図11Aは従来例のインクジェット法で吐出した液体が基板上で拡がる様子を示した模式図であり、インクジェット法で吐出された液体が基板表面に近づいている状態を示した模式的断面図である。図11Bは同、液体が基板表面に接触した直後の状態を示した模式的断面図である。図11Cは同、液体が基板表面で拡がった状態を示した模式的断面図である。

[図12]図12Aは従来例の一般的なインクジェット法で形成された溶液のパターンを示した模式図であり、インクジェット法で溶液を吐出する領域を示した模式的平面図である。図12Bは同、吐出した溶液が基板上で全く拡がらない場合に形成される溶液パターンの模式的平面図である。図12Cは同、吐出溶液が基板上で拡がった場合に形成される溶液パターンの模式的平面図である。

[図13]図13Aは本発明の一実施例の基板上の金属表面に形成された単分子膜上の配線領域にメルカプト基又はジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液を吐出した状態を示す平面図である。図13Bは同、エッチング後の痕跡を有する金属パターンの平面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0021] 本発明の金属パターンは、金属膜表面にはフッ化アルキル鎖($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$: n は自然数)を含む単分子膜が形成され、前記単分子膜を構成する分子間にメルカプト基($-\text{SH}$)又はジスルフィド基($-\text{SS}-$)を有する分子を浸入させたマスキング膜が形

成されていることにより、にじみのない精密な金属パターンが得られる。また、前記マスキング膜は、撥水性及び防汚性を有する。

- [0022] 本発明の金属パターンの製造方法は、必要最小限の液体の吐出でパターンを形成できるので、材料の節減につながる。また、高価なフォトマスクを用いず、描画したいパターンを直接基板上に描画でき、露光や現像工程も省けるので、低コストで多品種少量生産品を行える。また、レジスト膜として用いるメルカプト基やジスルフィド基を含む分子は100℃以上の熱処理やオゾン処理によって簡単に除去でき、フォトリソ法で用いる環境に悪影響を及ぼす剥離液を用いなくても良いので、環境保護の観点からも有用である。
- [0023] 本発明の金属パターンにおいては、フッ化アルキル鎖を含む単分子膜は、メルカプト基もしくはジスルフィド基(—SS—)を有する分子、又はシランカップリング剤の構成分子が金属表面に吸着して形成されていることが好ましい。ここで吸着とは、金属表面に物理的に吸着すること、及び脱アルコール反応、脱ハロゲン化水素反応を伴う共有結合の両方を含む。この方法によって形成される分子膜は、当業界では”化学吸着膜”または”セルフアセンブル(self assemble)膜”と言われている。
- [0024] 本発明において、マスキング膜に用いるメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子は、アルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$; n は自然数)、もしくはアルキルジチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_r\text{CH}_3$; q, r は自然数)であることが好ましい。 n, q, r のさらに好ましい範囲は7〜17である。
- [0025] 金属パターンは、液滴痕を有していても良い。これはインクジェット法によりマスキング膜用液を塗布した場合に残る痕跡である。
- [0026] 前記金属膜は、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素及びインジウムリンから選ばれる少なくとも1つの金属を含むことが好ましい。
- [0027] 前記マスキング膜は、撥水性及び防汚性を有している。
- [0028] 前記基板は、シリコンやSiC基板であっても良いが、ポリイミド、エポキシ、ポリアミド、ポリエステル等の樹脂製基板であることが好ましい。その形状はフィルム基板、多層基板等どのようなものであっても良い。
- [0029] 前記金属パターンは、配線パターン又は装飾パターンであることが好ましい。

[0030] また、金属パターンを形成した後、金属膜表面を100℃以上で熱処理するか、またはオゾンに曝すことにより前記金属膜表面に吸着している分子を除去することが好ましい。

[0031] 本発明の金属パターンの形成方法は以下の通りである。

[0032] (1)金属パターン形成方法その1

本発明の金属パターンの形成方法は、フッ化アルキル鎖($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$ (但し、 n は自然数、さらに好ましい範囲は0〜12である。))を有する被覆率1未満の単分子膜を金属膜表面に形成する工程、メルカプト基($-\text{SH}$)もしくはジスルフィド基($-\text{SS}-$)を有する分子が溶解した溶液をインクジェット法によって吐出して前記金属表面に前記溶液のパターンを形成する工程、前記金属膜表面上の溶液の溶媒を揮発させる工程、及びエッチング液を前記金属膜表面に曝して前記パターンの無い箇所の金属領域のみをエッチングする工程よりなる。

[0033] ここで、単分子膜の被覆率は、単分子膜構成分子の単位面積当たりの分子数を、被覆率1の単分子膜構成分子の単位面積当たりの分子数で割った値で定義する。被覆率1の単分子膜とは、膜内の分子が隙間無く充填されていて、単分子膜が形成されている基板表面にこの膜を通してイオンや分子が到達できない状態の膜のことをいう。本発明においては、このような緻密膜を使用するのではなく、単分子膜を構成する分子間には他の分子やイオンが入り込む隙間のある状態を作る。具体的には、化学吸着分子を非水系溶媒に薄めて希薄溶液で使用するとか、化学吸着分子と金属表面との反応時間を必要以上に長くしないなどの工夫が必要である。

[0034] 図1A〜Dは、本発明の一例を説明した模式図である。図1Aは、インクジェットヘッド11から、メルカプト基やジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液12を金属膜に向かって吐出した様子を示す模式図である。14は基板、13は金属膜、10は単分子膜からなる下地層である。

[0035] 図1Bに示すように、本発明の実施例においては、金属膜13表面にあらかじめフルオロアルキル鎖を有する単分子膜殻なる下地層10を形成しておくので、その表面はフッ素樹脂と同様に撥水性となり、インクジェット法によって吐出された溶液12は下地層10で拡がりにくく、にじみのない溶液のパターン15が形成できる。

[0036] その後、溶媒を乾燥させることにより、図1Cに示すようにメルカプト基を含む分子が集合してできたにじみのないパターン16が形成される。ここで、フルオロアルキル鎖を含む単分子膜からなる下地層10の被覆率は1未満であるので、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子は単分子膜の中に浸入して金属膜13の表面に到達し、そこでメルカプト基もしくはジスルフィド基が金属と結合しエッチング液に対して耐久性を持つ膜を形成する。また、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜からなる下地層10はその被覆率が1未満であるため、溶液のパターンが形成されていない領域ではエッチング液中の金属腐食イオンは膜を通して金属表面に到達し、この領域の金属はエッチングされる。従って、インクジェット法で溶液パターンを形成した金属膜をエッチング液にさらすと、図1Dで示すように、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子のある領域の金属のみが残るので、所定の金属パターン13'が形成できる。18は金属膜上に形成されたマスキング膜である。この状態であると、前記マスキング膜は、撥水性及び防汚性を有しているので、保護膜として利用できる。また前記マスキング膜には防錆性もある。さらに前記マスキング膜を有する状態で金属パターン13'上にワイヤーボンディングや半田によりワイヤーなどを電氣的に接続できる。図1Eは前記マスキング膜18を除去した状態を示す。

[0037] このようにして得られた金属パターンの製造工程の一例平面図を図13A及び図13Bに示す。図13Aは図1Bの平面図に相当するもので、基板上の金属表面に形成された単分子膜10の上の配線領域19にメルカプト基やジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液12を吐出した状態である。単分子膜は撥水性を有するので、吐出液12は円形を保ったまま単分子膜上に付着する。この状態で溶液12を乾燥し、エッチングすると図13B(図1Dに相当する平面図)のようになり、金属パターン13'の側面には微細ではあるが吐出された溶液12の痕跡が残る。

[0038] 以上示したように、本発明はにじみのない金属のパターンを形成できる。本発明によってにじみのない金属パターンが形成される原理を、(A)〜(C)の順に、さらに詳細に説明する。

[0039] (A)被覆率1未満の単分子膜の性質:メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子を通過させる性質その1

図2Aは、フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜10で覆われた金属膜13に、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液20(図では、メルカプト基を含む分子の場合のみを示す)を滴下した場合の模式図である。14は基板、21は溶媒である。本発明者は、被覆率が1未満の単分子膜で覆われた金属上で溶液は弾かれ、拡がることを見いだした。図2Bは、図2Aの点線の部分の拡大図であり、液体と単分子膜の界面の状態を分子レベルで示した模式図である。図2Bで示すように、被覆率1未満の単分子膜ではフルオロアルキル鎖を有する分子10はまばらに金属膜13に吸着しているため、溶液中のメルカプト基もしくはジスルフィド基を含む分子23(図中ではメルカプト基を含む分子のみを示す)が、単分子膜を構成する分子10の間に侵入して金属膜13に吸着し、エッチング液に対して耐久性のある密な膜を形成することを本発明者は見出した。

[0040] (B)被覆率1未満の単分子膜の性質その2

図3Aは、フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜10で覆われた金属膜13上に滴下されたエッチング液31の様子を示した模式図である。32は溶媒である。図3Bは図3Aの点線部分の拡大図であり、エッチング液と単分子膜界面の様子を分子レベルで示した模式図である。図3Aで示すように、被覆率1未満の単分子膜10で覆われた金属13はエッチング液31を弾く性質を有する。図3Bで示すように、被覆率が1未満のフルオロアルキル鎖を含む単分子膜は、エッチング液31に含まれる水分子33、36やイオン34、35、37、38を通過させる性質があることを本発明者は見いだした。10は単分子膜を構成する分子である。

[0041] 被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属がエッチング液に曝されると、金属と単分子膜が基板から完全に除去される理由を以下に示す。図4Aはレジストパターンで覆われた金属膜42、図4Bは、エッチング後の金属膜42の様子を示した模式図である。43は基板である。エッチング液は、レジスト膜41が被覆されていない金属面45をエッチングすると同時に、レジスト膜41と金属の界面46に侵入して、レジスト膜下部の金属もエッチングする(この現象をアンダーエッチングという)。その結果、エッチング後の金属膜の形状は図4Bで示すように、レジスト膜41の下部の金属42が少し無くなり開口部48が形成される。アンダーエッチングの範囲47をL、金属の厚み44をdと

すると、一般に、 $L > d$ となる。エッチングの時間が長くなるほど L は大きくなる。

[0042] 一般に、被覆率1未満の単分子膜は、膜構成分子がお互い離れてまばらに均一に分散しているものが多い。図5Aはこのような単分子膜で覆われた金属膜をエッチング液にさらした様子を分子レベルで示した模式図である。単分子膜を構成する分子51はお互い離れてまばらに金属膜55の表面に吸着している。52は単分子膜を構成する分子の幅である。正イオン53、負イオン54が金属膜55をエッチングする。図で示すように、イオンは個々の分子の周囲から金属に到達するので、これらの分子の周りの金属がエッチングされる。一般に、単分子膜を形成している分子の基板上での占有面積は 0.3nm^2 程度である。また、金属薄膜55の厚さ57は、通常は数nm以上である。従って、アンダーエッチングにより、個々の分子の下部の金属はエッチングでなくなってしまう。従って、被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属膜をエッチング液にさらすと、膜と金属の両方が完全に除去される(図5B)。56は基板、58は金属膜のエッチング時に脱離した分子である。

[0043] 被覆率が1未満の単分子膜には分子が不均一に分布したものもある。図6Aは、このような単分子膜で覆われた金属膜がエッチング液にさらされた様子を分子レベルで示した模式図である。図で示すように、単分子膜を構成するフルオロアルキル鎖を有する分子61は、密に詰まった領域(図では、島と記す)63がまばらに分散した構造を有する。この場合、島の大きさ63(島の形を円形として近似した場合の直径)が金属膜の膜厚66より小さい場合、膜下部の金属はアンダーエッチングでなくなるので、すべての金属膜67はエッチングでなくなる(図6B)。68は基板、64はエッチング液中の正イオン、65はエッチング液中の負イオン、69は金属膜のエッチング時に脱離した分子である。

[0044] なお、単分子膜の被覆率が1に近づくに従い、単分子膜を構成する分子の間隔は狭くなるか、図6Aで示した島が大きくなる。そして、被覆率が1になると、単分子膜はエッチング液を膜内に通さなくなるため、金属膜は全くエッチングされなくなる。

[0045] 被覆率が1近傍の単分子膜で覆われた金属膜のエッチングのされ方は、金属膜や単分子膜を構成する分子の種類ごとによって異なり、その挙動も複雑である。

[0046] いま、単分子膜構成分子が、金属膜表面全ての領域にわたって面内密度が一定

になるように均一に分布している場合を考えてみる。この場合、分子の間隔がエッチング液のイオンの半径と同じになるような単分子膜の被覆率をXとすると、膜の被覆率がXより小さい場合金属は全ての領域にわたってエッチングされ、Xより大きい場合金属は全ての領域にわたってエッチングされなくなるはずである。しかし、実際の単分子膜を構成する分子は、金属表面に均一には分布しておらず、分子の面内密度は場所ごとに異なる。従って、金属上の単分子膜の被覆率が1近くになると、エッチング液に対して耐久性のある単分子膜の領域と耐久性のない領域が金属表面に不均一に分布することになる。その結果、このような単分子膜で覆われた金属膜をエッチング液にさらすと、エッチングされない金属領域と、エッチングされる金属領域が混在する。

[0047] また、図6Aで示したような島が集まった構造の単分子膜の場合を考えてみる。この場合、各島の大きさ63が金属膜の厚みより大きくなったときには、各島の下部にある金属はエッチングされなくなる。通常、島の大きさや島同士の間隔は、金属膜表面の場所によって異なる。従って、単分子膜の被覆率が1に近づくと、金属膜厚より大きな島と、膜厚よりも小さな島が金属膜表面に不均一に分布することになる。その結果、このような膜で覆われた金属膜をエッチング液にさらすと、エッチングされる箇所とされない箇所ができる。69は金属膜のエッチング時に脱離した分子である。

[0048] 以上説明したように、金属膜全てをエッチングするために必要な単分子膜の被覆率の値を理論的に導出することが難しい。従って、本発明で用いる単分子膜の被覆率は、単分子膜や金属の種類ごとに実験によってそのつど求める必要がある。

[0049] (C) 金属パターンが形成される原理

図7A～Dは、金属パターンが形成される様子を分子レベルで説明した模式図である。図7Aは金属膜上に形成された被覆率1未満の単分子膜の模式図である。フルオロアルキル鎖を有する分子71がお互い離れてまばらに金属膜72に吸着している。73は基板である。図7Bは、この単分子膜で覆われた所定の領域75にメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子74が溶解した溶液をインクジェット法で滴下したときの、金属界面の様子を示した模式図である(図ではメルカプト基のみを示す)。溶液中の分子74は単分子膜内を通過してメルカプト基(SH)もしくはジスルフィド基(—SS—

)によって金属に結合する(図ではメルカプト基のみを示す)。この分子の集合体はエッチング液に対して耐久性がある。ここで、溶媒を乾燥すれば、溶液中のメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子の濃度の条件によっては、単分子膜上にこれらの分子が無秩序に堆積してマスキング膜が形成される。次に、この基板をエッチング液にさらすと、図7Cで示すように、溶液の滴下された領域の金属膜76のみが残って、他の領域の金属はエッチングされて無くなり、金属パターンが形成される。図7Dは金属膜76上のマスキング膜を除去した状態を示す。

[0050] (2) 金属パターン形成方法その2

本発明の好ましい金属パターン形成方法は、金属パターン形成方法1において、フッ化アルキル鎖を有する単分子膜が、メルカプト基、ジスルフィド基を有する分子、または、シランカップリング剤が金属に吸着してできている。

[0051] (3) 金属パターン形成方法その3

本発明の好ましい金属パターン形成方法は、金属パターン形成方法1において、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子がアルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$; n は自然数)またはアルキルジチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_r\text{CH}_3$; q, r は自然数)である。 n, q, r のさらに好ましい範囲は7-17である。

[0052] これらの分子は金属に結合して高密度の単分子膜を形成するので、エッチング液に対して耐久性が高く、正確な金属パターンを形成することが可能となる。

[0053] (4) 金属パターン形成方法その4

本発明の好ましい金属パターン形成方法は、金属パターン形成方法において、金属がメルカプト基やジスルフィド基が結合する性質を持つ金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンや、少なくともこれらを含む。

[0054] (5) 金属パターン形成方法5

本発明の好ましい金属パターンを形成方法は、金属パターン形成方法1において、金属表面を100℃以上で熱処理するか、またはオゾンに曝して、前記金属表面に存在するメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する化合物を除去する。

[0055] 本方法により、図1Eや、図7Dで示すように、金属上にはメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子が存在しない金属パターンを形成することができる。

[0056] 本発明で用いるフルオロアルキル鎖を有する単分子膜は、基板に結合する性質の官能基とフルオロアルキル鎖の両方を有する分子が基板に吸着して形成される。具体的には、単分子膜を形成する分子が溶解した溶液に基板を一定時間浸漬した後、これを取り出すことにより形成できる。場合によっては、溶液から基板を取り出した直後、基板を有機溶媒で洗浄して、単分子膜上に吸着した分子を除去する必要もある。用いる分子としては以下の4種類のタイプがある。

a. タイプ1(メルカプト基を有する分子): $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{Z}(\text{CH}_2)_m\text{SH}$ (n は0～12の整数。 m は0～5の整数。Zは $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、または $\text{NH}-\text{CO}-$ 。Zは無くても良い)。このタイプの分子を溶解する溶媒には、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)やその誘導体であるエステル(メキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等)、ジクロロメタン等がある。

b. タイプ2(ジスルフィド基を有する分子): $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{Z}(\text{CH}_2)_m\text{S}-\text{S}(\text{CH}_2)_l\text{Y}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ (n, n' は0～12の自然数。 m, l は0～5の整数。Z、Yは $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、または $\text{NH}-\text{CO}-$ 。Z、Yは無くても良い)。このタイプの分子を溶解する溶媒には、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)やその誘導体であるエステル(メキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等)、ジクロロメタン等がある。

c. タイプ3(クロロシリル基を有するシランカップリング剤): $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}(\text{H})_2\text{SiCl}_3$ (α はメチル基、エチル基、またはプロピル基、 n は0～12の自然数、 a は0、1、または2。 $a=2$ の時、 α は2個存在するがこれらは異なる構造であっても良い)。このタイプの有機分子は、活性水素との反応性が高く、水分存在下で素早く加水分解反応してクロロシリル基(SiCl)はシラノール基(SiOH)になる。シラノール同士は脱水重合反応を起こしシロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)を形成する。従って、この分子を溶解した溶液中に活性水素を含む分子や水が存在すると、有機分子はそれ自体でポリマーを形成して不溶化する可能性がある。そのため、このタイプの有機分子を溶解する溶媒としては、活性水素や水分を含まないものを選ぶ必要がある。このような溶媒として、クロロホルム、炭素数が6～16のアルカン(ヘキサン、シクロヘキサン、ペプタン、オク

タン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等)、キシレン、トルエン、及びこれらを混合したものがある。

d. タイプ4(アルコキシル基を有するシランカップリング剤): $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_a$ (但し、 α はメチル基、エチル基、またはプロピル基、Rはメチル基、エチル基、またはプロピル基。 n は0~12の自然数、 a は0、1、または2。 $a=2$ のとき、 α は2個存在するがこれらは異なる構造であっても良い。 $a=0, 1$ のときRは複数個存在するがこれらは異なる構造でも良い。)このタイプの有機分子を溶解する溶媒としては、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)、またはアルコールの誘導体であるエステル(メキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等)がある。このタイプの有機分子は基板表面の活性水素(水酸基、アミノ基、カルボキシル基等)と反応してシロキサン結合を形成して吸着するが、タイプ3の有機分子ほど反応性は高くないので、基板との反応を促進するために少量の水と酸触媒を溶媒に添加することが望ましい。

[0057] 被覆率が1未満の単分子膜を形成するには、溶液の濃度と基板の浸漬時間を調整する。通常、0.01vol%以下の濃度の溶液に一定時間基板を浸漬することにより被覆率1未満の単分子膜が形成できる。

[0058] インクジェット法で吐出するメルカプト基を含む分子としては様々なものがあるが、特にアルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$; n は自然数)が金属と結合して密度の高い単分子膜を形成するので好ましい。この中でも、分子長が大きいほどエッチング液を通しにくいいため、 n は7~17が好ましい。同様に、ジスルフィド基を含む分子にも様々なものがあるが、特にアルキルジチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_r\text{CH}_3$; q, r は自然数)が密度の高い単分子膜を形成するので好ましい。アルカンチオールの場合と同様、分子長が大きいほどエッチング液を通しにくいいため、 q 及び r は7~17が好ましい。

[0059] メルカプト基やジスルフィド基を有する分子を溶かす溶媒としては、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)やその誘導体であるエステル(メキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等)、ジクロロメタン、炭素数が6~16のアルカン(ヘキサン、シクロヘキサン、ペプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、

テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等)等を用いる。通常これらの分子の溶液中の濃度は、0.01〜1vol%程度にする。フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜を形成した金属基板上にメルカプト基やジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液のパターンをインクジェット法で形成すると、そのパターン溶液中の有機分子は単分子膜に浸入して下部の金属と吸着する。溶媒を乾燥することにより、溶液のパターンを形成した領域には、エッチング液に対して耐久性のある単分子膜が形成される。溶液の濃度が高い場合は、この単分子膜上に無秩序に有機分子が積層される。

- [0060] パターンを形成する金属としては、メルカプト基やジスルフィド基が結合する性質を持つ金属が好ましい。現在、メルカプト基やジスルフィド基が結合する金属として知られているものとしては、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンがある。現時点において、メルカプト基とジスルフィド基と金属間で結合が生じるメカニズムが完全に理解されているわけではないため、上に上げた金属以外に、メルカプト基やジスルフィド基が結合する金属が見つけれられる可能性がある。また、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンが含まれた合金にもメルカプト基やジスルフィド基が結合するので、これらの合金もパターン形成材料として使用可能である。
- [0061] メルカプト基やジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液のパターンをインクジェット法で金属膜表面に描画し、この金属膜をエッチング液さらして金属パターンを形成した後には、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子が金属パターン上に吸着して残っている。これらの分子は、除去する必要がある場合と必要がない場合がある。
- [0062] 例えば、プリント基板上に形成した金属パターンの場合は、あえてこれらの分子は除去しなくてもよい。これは、作製した金属パターンへの抵抗、コンデンサ、ICなどの電子部品の実装はハンダを200℃以上に溶解して行い、この温度で分子は完全に除去されるからである。さらに、本発明により作製された金属パターンは撥水性を有するため、汚れが付着しにくく、また、付着した汚れが簡単に除去できるという効果がある。金属膜パターンに電子部品を実装する場合、金属膜に汚れが付着していると実装がうまくいかないもので、本発明の撥水性の金属パターンを用いれば、信頼性高

く電子部品を実装することが可能となる。また、本発明でトランジスタのゲート電極のパターンを作製する場合は、この上にさらに絶縁膜を形成する必要があるので、これらの分子は除去する必要がある。金属上のメルカプト基やジスルフィド基を有する分子は、100℃以上で熱処理することにより、金属から揮発して除去できる。加える温度は、用いた分子の沸点程度の温度で良い。また、オゾン雰囲気曝せばこれらの分子は燃焼するので、室温でも金属上から除去可能である。

[0063] 次に、本発明の実施例で用いるインクジェット式プリンタの概略図を図8、9を用いて説明する。図8は、インクジェット式プリンタ740の全体の概略図である。同図のインクジェット式プリンタは、圧電素子の圧電効果を利用して記録を行うインクジェットヘッド741を備え、このインクジェットヘッドから吐出したインク滴を紙などの記録媒体742に付着させて記録媒体に記録を行うものである。インクジェットヘッドは、主走査方向Xに配置したキャリッジ744に搭載されていて、キャリッジがキャリッジ軸743に沿って往復運動するのに応じて、主走査方向Xに往復運動する。さらに、インクジェット式プリンタは、記録媒体をインクジェットヘッドの幅方向(X方向)と垂直方向の副走査方向Yに、相対的に移動させる複数個のローラ(移動手段)745を備える。インクジェットヘッドは、インクを吐出するノズル孔を備えたノズル板と、ノズルからインク吐出させる駆動部分、およびノズルにインクを供給する部分から構成されている。

[0064] 図9A-Cは、インクジェット式プリンタのインクを吐出する部分の構造の模式図である。図9Aは、ノズル孔806とその近傍の断面図である。ノズル孔は圧力室803に通じており、圧力室上部には振動板802と圧電素子801が形成されている。圧力室にはインクが満たされており、インクはインク流路805からインク供給穴804を通して供給される。圧電薄膜に電圧を印加すると圧電薄膜と振動板がたわみ、圧力室の圧力が上がってノズル孔からインクが吐出する。インクがノズル孔から一定の方向に吐出されるように、ノズル板表面は撥水処理がほどこされている。図9Bは、図9Aの一点鎖線820を通して紙面に垂直な面で切断した時の立体図である。ここでは、およそ2個のノズル孔近傍の構造のみを示しているが、実際は、これと同じ構造のものが多数一列に並んでいる。図では、左側の圧電素子と振動板がたわんでノズル孔からインク808が吐出されている様子を示している。807は電圧印加により変形した圧電素子、8

09はインクの飛翔方向である。

[0065] なお、図から分かるように、それぞれのノズル孔に対して一個の圧力室と圧電素子が割り当てられているが、インクを供給するインク流路は多数個のノズル孔に対して共通であり、インクは、流路からそれぞれの圧力室に開けられたインク供給路を通して供給される(図では、左側の圧力室のインク供給孔は、二つの圧力室を区切る壁に隠れて見えない)。図9Cは、ノズル板上部から見た平面図である。この例では、間隔 $340\mu\text{m}$ 幅で左右一列に100個並んだノズル孔が上下2二列ある。そして、100個のノズルの列は上下に $170\mu\text{m}$ の間隔で配置されている。図中、それぞれのノズルを囲む線810はノズル板向こう側にある圧電素子の形、破線811はインク流路の形を示している。一つのインク流路から左右に100個並んだノズル孔へインクが供給されるので、左右100個のノズル孔からは同一色のインクが吐出されることになる。812は紙面送り方向、813は複数のノズルが二列に並んだ状態である。

[0066] 本実施例のインクジェットヘッドでは、振動板802は厚み $3\mu\text{m}$ の銅、圧電素子801は厚み $3\mu\text{m}$ のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)とした。PZTは真空スパッタリング法で形成し、膜の垂直方向に(001)配向している。また、ノズル孔の直径は $20\mu\text{m}$ とし、放電加工に法により形成している。ノズル数は合計400個であり、 $340\mu\text{m}$ の間隔で並んだ100個のノズル孔の列は、 $170\mu\text{m}$ 間隔で4列ある。

[0067] 実施例では、インクの代わりに所定の液体を吐出した。また、一列100個のノズル孔を用いた。液体の吐出は、圧電素子間に10KHzの周波数、振幅20Vの電圧を印加して行った。描画は、必要に応じて、ヘッドと印自体を相対的に動かして行った。

[0068] 以下、本発明の理解を容易にするため、実施例について説明する。本発明は、実施例に挙げられたもののみに限定されるものではない。

[0069] (実施例1)

[0070] (1)基板の作製

4インチのシリコンウェーハ表面を 110°C でオゾン雰囲気中に曝して表面の有機物を除去した後、この表面に、電子ビーム蒸着法で厚さ 300nm の銅膜を形成した。

[0071] (2)フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の形成

$10^{-4}\text{vol}\%$ の $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$ が溶解したエタノール溶液を作った。この溶液

に銅膜を形成したシリコンウェーハを一定時間浸漬した後取り出し、清浄なエタノールで洗浄し、その後、純水で流水洗浄した。作製した単分子膜の撥水性は、膜上での純水に対する静的接触角を測定することにより評価した。

[0072] (3) 吐出用液体の作製

0.1vol% のヘキサデカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$)が溶解したエタノール溶液を作製した。

[0073] (4) 金属パターンの形成

インクジェットヘッドにヘキサデカンチオール溶液を充填し、ノズル板とシリコンウェーハとの距離が0.5mmとなるように、インクジェットヘッドを配置した。そして、シリコンウェーハ上の、幅100 μm 長さ10mmの領域に溶液が配置されるように、インクジェットヘッドの移動に合わせて溶液を吐出した。参照として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ の単分子膜を形成していない銅膜上にも溶液を描画した。

[0074] その後、シリコン基板を室温で5分自然乾燥した後、銅のエッチング液である5wt%の塩化クロム(FeCl_3)水溶液に浸漬して金属のパターンを形成した後、純水で洗浄した。

[0075] (5) パターンの評価

吐出した液体が全く拡がらない理想的な状態では、幅100 μm 、長さ10mmの銅線のパターンが形成できるはずである。そこで、理想値とのずれを調べるために、形成された銅の線の最大幅と最小幅を光学顕微鏡観察により測定した。

[0076] (6) 結果

表1に結果を示す。単分子膜を形成していない銅膜上に溶液を吐出した場合、最大線幅が5000 μm となり、正確な銅のパターンを形成することはできなかった。純水に対する静的接触角が示すように、未処理の銅膜表面は親水性であるため、吐出した液体は銅表面で拡がってしまい、正確なパターンが形成できなかったものと推測できる。

[0077] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ 溶液に1～30分基板を浸漬して単分子膜を形成した銅膜へ溶液を吐出した場合は、未処理の銅に比べると、格段に正確なパターンが形成できた。浸漬時間1分のものは浸漬時間30分のものに比べ撥水性が充分でなく吐出した

液体が広がったため、浸漬時間30分のものに比べて線幅が広がった。

[0078] 浸漬時間が60分のは、最大線幅が $103\mu\text{m}$ で、理想的なパターンの値に近かったが、溶液を吐出していない領域の一部で銅がエッチングされずに残った。これは、銅膜上に形成した単分子膜の被覆率が1近くになり、エッチング液に対して耐久性のある膜が銅膜表面の所々ではじめたためと推測される。

[0079] 以上、本実施例においては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$ 溶液への基板の浸漬時間が30分の場合に、最も正確な金属パターンが形成できた。

[0080] (7) 金属パターンに残った分子の除去

本方法で作製した金属パターン上には、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ や $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$ が吸着している。そこで、これらの分子を以下の二通りの方法を用いて除去した。

[0081] 1番目の方法: パターンを形成した基板を 150°C のオーブンに2時間放置する。

[0082] 2番目の方法: パターンを形成した基板をオゾン雰囲気中に15分置く。このオゾン処理には、UVオゾンアッシャー装置(サムインターナショナル研究所社製、MODEL UV-1)を使用した。

[0083] 金属パターン上に吸着している分子が完全に除去できたかどうかは、エックス線マイクロアナライザ法で元素を分析することにより評価した。

[0084] その結果、上記両方の方法で吸着分子を除去した金属パターンの表面からは銅元素のみ検出され、吸着分子由来のC、F、Sは検出されなかった。従って、これらの方法で金属パターン上の吸着分子が完全に除去されたことが確認できた。

[0085] なお、本実施例では、チオール基を有する分子を用いてフルオロアルキル鎖を有する単分子膜を形成しているので、単分子膜の銅への吸着力が強いためインクジェット法による溶液描画において膜がはがれることが無く、溶液を良く弾き正確なパターンを形成することが可能となる。

[0086] (8) 防汚性評価

本実施例の銅パターンと、通常の写真工法で作製した銅パターンの防汚性を比較した。本実施例の銅パターンは、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$ 溶液に基板を30分浸漬して上述の方法で作製したものをを用いた。銅パターン上の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ や $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$ は除去しなかった。写真工法による銅パターンの形

成は以下のようにして行った。すなわち、本実施例で用いたものと同じ銅膜に、ポジ型レジストのパターンを形成後、銅膜をエッチングして銅パターンを形成し、レジストパターンを剥離した。

[0087] 次に、本実施例の銅パターンと、フォトリソグラフィ法で形成した銅パターンを室内で1ヶ月放置した後、軽く水洗した後、これらにそれぞれ50個の抵抗をハンダ付けし、抵抗の剥離試験を行った。抵抗の実装は、コテ先温度300℃のはんだごてで鉛フリーハンダ(松尾ハンダ(株)2001A)を溶解して抵抗と銅パターンとを接着することで行った。接着に用いるハンダの量は一定にした。

[0088] 剥離試験の結果、本実施例の銅パターンでは抵抗が銅と一緒に基板から剥離するのに対し、フォトリソグラフィ法で作製した銅パターンでは抵抗のみが銅から剥離することが分かった。この結果から、抵抗と銅との密着性は、本実施例の銅パターンの方が従来の銅パターンよりも高いことが分かる。

[0089] これらの結果から以下のことが推測できる。すなわち、銅パターンを室内に放置することにより銅表面に室内浮遊の有機物などの汚れが付着する。本実施例の銅パターン表面には $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$ や $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ 分子が存在して撥水性であるので、水洗により表面に付着していた汚れが除去され、抵抗のハンダ付けには汚れは影響を及ぼさなかった。これに対して、フォトリソグラフィ法で作製した銅パターンでは、水洗をしてもよごれが除去されず、このよごれがハンダ付けにおける抵抗と銅との密着性を低下させた。さらに、フォトリソグラフィ法で作製した銅パターンの場合、放置により表面に酸化膜が形成され、これがハンダとの密着性を低下させるもう一つの原因となった。一方、本発明の銅パターンの場合は、表面に存在する $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{SH}$ や $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ の単分子膜が銅の表面酸化を抑制したため(防錆効果)、長期間放置後もハンダが強固に結合した。

[0090] 以上のことから、本実施例の銅のパターンは、従来のフォトリソグラフィ法で作製したパターンに比べて防汚性が高いといえる。

[0091] [表1]

CF ₃ (CF ₂) ₇ C ₂ H ₄ SH 溶液 への浸漬時間 (分)	CF ₃ (CF ₂) ₇ C ₂ H ₄ SH の単分子膜形成後の 銅表面の純水に対する静的接触角 (deg)	最小線幅 (μm)	最大線幅 (μm)
0 ¹⁾	5以下	1000	5000
1	49	150	200
10	60	100	110
30	98	98	105
60	110	99 ²⁾	103 ²⁾

(備考1) 単分子膜を形成していない参照試料。

(備考2) 溶液の塗布していない領域の一部に銅が残るが実用的には問題ない。

[0092] (実施例2)

実施例1と同様に銅のパターニングを形成した。ただし、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜は以下の方法で作製した。

[0093] (1) フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の形成

10⁻⁴ vol% の CF₃ (CF₂)₇ C₂H₄ SiCl₃ が溶解した n-ヘキサデカンとクロロホルムの混合溶液 (体積比で 4:1) にシリコンウェーハを所定の時間浸漬した後、クロロホルムで洗浄した。以上の操作は、乾燥窒素で充填されたグローブボックス中で行った。次にこのシリコンウェーハをグローブボックスから取り出し、約5分間流水洗浄した。

[0094] (2) 結果

表2に結果を示す。浸漬時間が1〜20分では、実施例1と同様に、銅のパターンが形成できた。

[0095] 浸漬時間が60分のものは、最大線幅が102 μmで、理想的なパターンの値に近かったが、溶液を吐出していない領域の一部で、銅がエッチングされずに残った。これは、被覆率が1近くになり、エッチング液に対して耐久性のある膜が金属表面の所々ではじめたためと推測される。

[0096] 以上、本実施例においては、CF₃ (CF₂)₇ C₂H₄ SiCl₃ 溶液への基板の浸漬時間が20分の場合に、一番正確な金属パターンが形成できた。

[0097] (3) 金属パターンに残った分子の除去

本方法で作製した金属パターン上には、CH₃ (CH₂)₁₅ SH や CF₃ (CF₂)₇ C₂H₄ SiCl₃ が吸着している。そこで、これらの吸着分子は、パターンを形成した基板を110℃で

オゾン雰囲気中に15分置くことによって除去した。この処理には、UVオゾンアッシャー装置(サムインターナショナル研究所社製、MODEL UV-1)を使用した。

[0098] 吸着分子が完全に除去できたかどうかは、エックス線マイクロアナライザ法で元素を分析することにより評価した。

[0099] その結果、吸着分子を除去した金属パターンの表面からは銅元素のみ検出され、吸着分子由来のC、F、Sは検出されなかった。従って、この方法で金属パターン上の吸着分子が完全に除去されたことが確認できた。

[0100] なお、本実施例では、クロシリル基を有する分子を用いてフルオロアルキル鎖を有する単分子膜を形成しているため、単分子膜の銅への吸着力が強いためインクジェット法による溶液描画において膜がはがれることが無く、溶液を良く弾き正確なパターンを形成することが可能となる。

[0101] [表2]

CF ₃ (CF ₂) ₇ C ₂ H ₅ SiCl ₂ 溶液への浸漬時間 (分)	CF ₃ (CF ₂) ₇ C ₂ H ₅ SiCl ₂ の単分子膜形成後の銅表面の純水に対する静的接触角 (deg)	最小線幅 (μm)	最大線幅 (μm)
1	60	100	110
5	80	99	103
20	98	98	105
60	110	98 ¹⁾	102 ¹⁾

(備考1) 溶液の塗布していない領域の一部に銅が残るが実用上の問題はない。

[0102] (実施例3)

実施例1と同様に銅のパターニングを形成した。ただし、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜は以下の方法で作製した。

[0103] (1) フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の形成

0.1vol% の CF₃ (CF₂)₇ C₂H₅Si(OCH₃)₂、1vol% の水、0.01vol% の塩酸が溶解したエタノール溶液にシリコンウェーハを所定の時間浸漬した後、エタノールで洗浄した。その後、ウェーハを純水で流水洗浄した。

[0104] (2) 結果

表3に結果を示す。浸漬時間が30～120分では、実施例1と同様に、銅のパターンが形成できた。

- [0105] 浸漬時間が240分のものは、最大線幅が $102\mu\text{m}$ で、理想的なパターンの値に近かったが、溶液を吐出していない領域の一部で、銅がエッチングされずに残った。これは、被覆率が1近くになり、エッチング液に対して耐久性のある膜が金属表面の所々ではじめたためと推測される。
- [0106] 以上、本実施例においては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液への基板の浸漬時間が120分の場合に、一番正確な金属パターンが形成できた。
- [0107] (3)金属パターンに残った分子の除去
本方法で作製した金属パターン上には、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ や $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が吸着している。そこで、これらの吸着分子は、パターンを形成した基板 110°C でオゾン雰囲気中に15分置くことによって除去した。この処理には、UVオゾンアッシャー装置(サムインターナショナル研究所社製、MODEL UV-1)を使用した。
- [0108] 吸着分子が金属表面から完全に除去できたかどうかは、エックス線マイクロアナライザ法で元素を分析することにより評価した。
- [0109] その結果、吸着分子を除去した金属パターンの表面からは銅元素のみ検出され、吸着分子由来のC、F、Sは検出されなかった。従って、この方法で金属パターン上の吸着分子が完全に除去されたことが確認できた。
- [0110] なお、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液を用いた場合は、銅膜表面に同じ撥水性を付与するために必要な基板の浸漬時間が、実施例1や2に比べて長かった。これは、メキシル基(OCH_3)の金属との結合反応性がメルカプト基(SH)やクロロシリル基(SiCl_3)に比べて低いためである。金属の撥水性の度合を変えるためには、これら分子が溶解した溶液への基板の浸漬時間を調整すればよい。反応性の高い分子を用いた場合は、浸漬時間が少しでも変動すると基板の撥水性が大きく変動するので、再現性良く所定の撥水性を基板に付与することが難しい。一方、本実施例のアルコキシル基を有する分子を用いた場合は、アルコキシル基がメルカプト基やクロロシリル基よりも反応性が低いことより、浸漬時間が少々変動しても基板の撥水性は大きく変動せず、基板の撥水性を再現性良く制御することができる。
- [0111] [表3]

CF ₃ (CF ₂) ₇ C ₂ H ₄ Si (OCH ₃) ₃ 溶 液への浸漬時間 (分)	CF ₃ (CF ₂) ₇ C ₂ H ₄ Si (OCH ₃) ₃ の単分子膜形成後の銅 表面の純水に対する静的接触角 (deg)	最小線幅 (μm)	最大線幅 (μm)
30	60	100	110
60	80	99	105
120	98	98	103
240	110	99 ¹⁾	102 ¹⁾

(備考1) 溶液の塗布していない領域の一部に銅が残るが実用上の問題はない。

[0112] (実施例4)

実施例1と同様に銅のパターンを形成した。ただし、吐出する液体として、CH₃ (CH₂)₁₅ SHの代わりに、CH₃ (CH₂)₁₅ SS (CH₂)₁₅ CH₃を用いた。その結果、CH₃ (CH₂)₁₅ SHを用いた場合同様、金属パターンを形成することができた。形成した銅パターンの最小線幅と最大線幅は、CH₃ (CH₂)₁₅ SHを用いた場合とほぼ同じであった。

[0113] (実施例5)

実施例1と同様に銅のパターンを形成した。ただし、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の形成は、CF₃ (CF₂)₇ C₂H₄ SHの代わりにCF₃ (CF₂)₇ C₂H₄ SSC₂H₄ (CF₂)₇ C₂H₄ Fを用いた。その結果、CF₃ (CF₂)₇ C₂H₄ SHを用いた場合同様、金属パターンを形成することができた。形成した銅パターンの最小線幅と最大線幅は、CF₃ (CF₂)₇ C₂H₄ SHを用いた場合とほぼ同じであった。

[0114] (実施例6)

実施例1と同様に金属のパターンを形成した。ただし、金属薄膜としては、銅薄膜の代わりに、金、銀、白金薄膜を用いた。これらの膜は、電子ビーム蒸着法により作製した。膜厚は300nmとした。また、エッチング液は、それぞれに金属ごとに異なるものを用いた。金のエッチング液には、酸素ガスで飽和した、1MのKOHと0.1MのKCN水溶液を用いた。銀のエッチング液には、0.01MのK₃Fe(CN)₆と0.1MのK₂S₂O₈水溶液を用いた。白金のエッチング液には、36wt%のHClと30wt%の過酸化水素水の混合溶液(体積比で3:1)を用いた。

[0115] これらの結果、実施例と同様、金属パターンを形成することができた。形成した金属パターンの最小線幅と最大線幅は、実施例1の場合とほぼ同じであった。

[0116] (実施例7)

実施例2と同様に金属のパターンを形成した。ただし、金属膜としては、アルミニウムとインジウムリンの合金膜(元素比で8:2)、または、アルミニウムとガリウムヒ素の合金膜(元素比で8:1)を用いた。これらの合金膜は真空スパッタリング法により作製した。アルミニウムとインジウムリンの合金膜は、アルミニウムのターゲットとインジウムリンのターゲットをそれぞれ同時にRFプラズマでたたいてウェーハ上にこれらの合金を成膜した。合金膜の組成比は、それぞれのターゲットのスパッタ条件を変えることにより調整した。同様に、アルミニウムとガリウムヒ素の合金膜は、アルミニウムとガリウムヒ素のターゲットを用いて作製した。

[0117] これらの合金膜のエッチング液には、40wt%の塩化第2鉄と4vol%塩酸の混合水溶液を用いた。

[0118] 表4、5に結果を示す。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 溶液への浸漬時間と金属のパターンの線幅の関係は、両方の合金で良く似た傾向にあった。浸漬時間1〜20分の場合で、正確なパターンを形成することができた。

[0119] 表4にアルミニウムとインジウムリン合金のパターンの評価結果を示し、表5にアルミニウムとガリウムヒ素合金のパターン評価結果を示す。

[0120] [表4]

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 溶液への浸漬時間 (分)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ の単分子膜形成後のアルミニウムとインジウムリン合金表面の純水に対する静的接触角 (deg)	最小線幅 (μm)	最大線幅 (μm)
1	60	115	140
5	80	110	120
20	98	98	110

[0121] [表5]

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 溶液への浸漬時間 (分)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ の単分子膜形成後のアルミニウムとガリウムヒ素合金表面の純水に対する静的接触角 (deg)	最小線幅 (μm)	最大線幅 (μm)
1	60	110	130
5	80	110	120
20	98	90	108

[0122] (実施例8)

実施例1と同様に金属のパターンを形成した。ただし、基板は、シリコンウェーハの代わりに厚み1mmのポリエチレンテレフタレート樹脂を用いた。基板上に銅薄膜を形成する前に、基板を、中性洗剤で超音波洗浄、純水での流水洗浄、および、エタノールで超音波洗浄後、50℃で30分乾燥した。

[0123] これらの結果、実施例と同様、金属パターンを形成することができた。形成した金属パターンの最小線幅と最大線幅は、実施例1の場合とほぼ同じであった。

[0124] (産業上の利用可能性)

本発明の金属パターン形成方法は、高価なフォトマスクを使用する必要がないので、プリント基板の回路を多品種少量生産する場合に有用となる。また、本発明の方法は、インクジェットヘッドの移動距離は原理的にいくらでも大きくできるため、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス型の大型ディスプレイ、プラズマディスプレイの金属配線や駆動素子であるゲート電極、ソースド電極、ドレイン電極作製にも有用である。

[0125] また、インクジェットヘッドを3次元に移動しながら液体を吐出することも可能であるので、本発明の方法を用いれば、曲面上に金属パターンを形成することが可能である。携帯電話などの小型電子機器では、機器内の空いた空間を無駄なく使う必要があり、機器内の空いた空間にピッタリと収まる立体部品の表面に回路を形成することが必要とされている。従って、本発明の金属パターン形成方法は携帯電話などの小型機器製造に大変有用となる。

[0126] また、本発明の金属パターンは表面が撥水性であるので防汚性に優れる。さらに、この撥水性を利用すれば、インクジェット法による電子デバイス形成時に、滲み防止用のパターンとして用いることもできる。すなわち、本発明で形成された金属パターンで囲まれた領域にインクジェット法で半導体材料、絶縁体材料などを含む液体を吐出すると、吐出された液体は撥水性作用により金属パターンの外に拡がることなく、精度良くこれらの材料のパターンを形成することが可能となる。

請求の範囲

- [1] 基板の表面に形成され、エッチングされた金属パターンであって、
前記金属パターンの金属膜表面にはフッ化アルキル鎖($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$: n は自然数)
を含む単分子膜が形成され、
前記単分子膜を構成する分子間にメルカプト基($-\text{SH}$)又はジスルフィド基($-\text{SS}-$)
を有する分子が浸入してマスキング膜が形成されていることを特徴とする金属パ
ターン。
- [2] 前記単分子膜は、シランカップリング剤が金属表面に吸着して形成されている請求
項1に記載の金属パターン。
- [3] 前記単分子膜は、アルコキシシリル基、ハロゲン化シリル基、メルカプト基もしくはジ
スルフィド基($-\text{SS}-$)を有する分子が金属に吸着し、又は共有結合して形成されてい
る請求項1に記載の金属パターン。
- [4] 前記マスキング膜を構成するメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子は、
アルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$: n は自然数)、又はアルキルジチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_r\text{CH}_3$; q, r は自然数)である請求項1に記載の金属パターン。
- [5] 前記金属パターンは、液滴痕を有する請求項1に記載の金属パターン。
- [6] 前記金属膜は、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素及びインジウムリンから選ばれる少な
くとも1つの金属である請求項1に記載の金属パターン。
- [7] 前記マスキング膜は、撥水性及び防汚性を有する請求項1に記載の金属パターン
。
- [8] 前記基板は、樹脂製である請求項1に記載の金属パターン。
- [9] 前記金属パターンは、配線パターン又は装飾パターンである請求項1に記載の金
属パターン。
- [10] 基板の表面のエッチングされた金属パターンの製造方法であって、
フッ化アルキル鎖($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$: n は自然数)を含む単分子膜を金属膜表面に形
成する工程と、
前記単分子膜の表面に、メルカプト基($-\text{SH}$)又はジスルフィド基($-\text{SS}-$)を有する
分子が溶解した溶液を塗布して、前記単分子膜を構成する分子間にメルカプト基($-\text{SH}$)

SH)又はジスルフィド基(—SS—)を有する分子を浸入させてマスクング膜を形成する工程と、

エッチング液を前記金属膜表面に曝して前記マスクング膜の無い金属領域をエッチングする工程を含むことを特徴とする金属パターンの製造方法。

[11] 前記単分子膜は、シランカップリング剤が金属表面に吸着して形成されている請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

[12] 前記単分子膜は、アルコキシシリル基、ハロゲン化シリル基、メルカプト基もしくはジスルフィド基(—SS—)を有する分子が金属に吸着し、又は共有結合して形成されている請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

[13] 前記マスクング膜を構成するメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子は、アルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$; n は自然数)、又はアルキルジチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_r\text{CH}_3$; q, r は自然数)である請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

[14] 前記マスクング膜は、インクジェット法によって吐出させた溶液で形成する請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

[15] 前記金属膜は、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素及びインジウムリンから選ばれる少なくとも1つの金属である請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

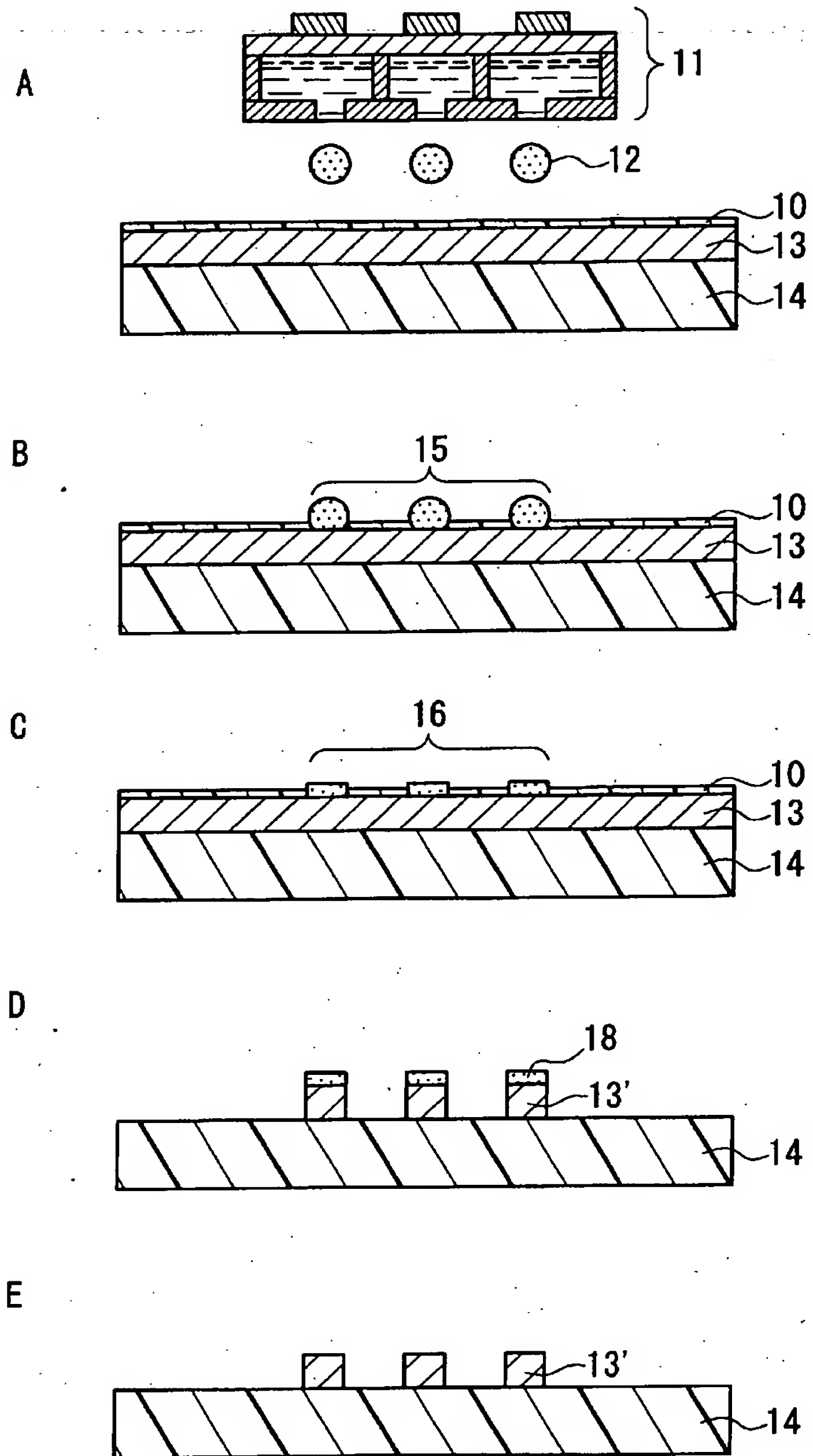
[16] 前記金属パターンを形成した後、金属膜表面を100℃以上で熱処理するか、又はオゾンに曝すことにより前記金属膜表面に吸着している分子を除去する請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

[17] 前記マスクング膜は、撥水性及び防汚性を有する請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

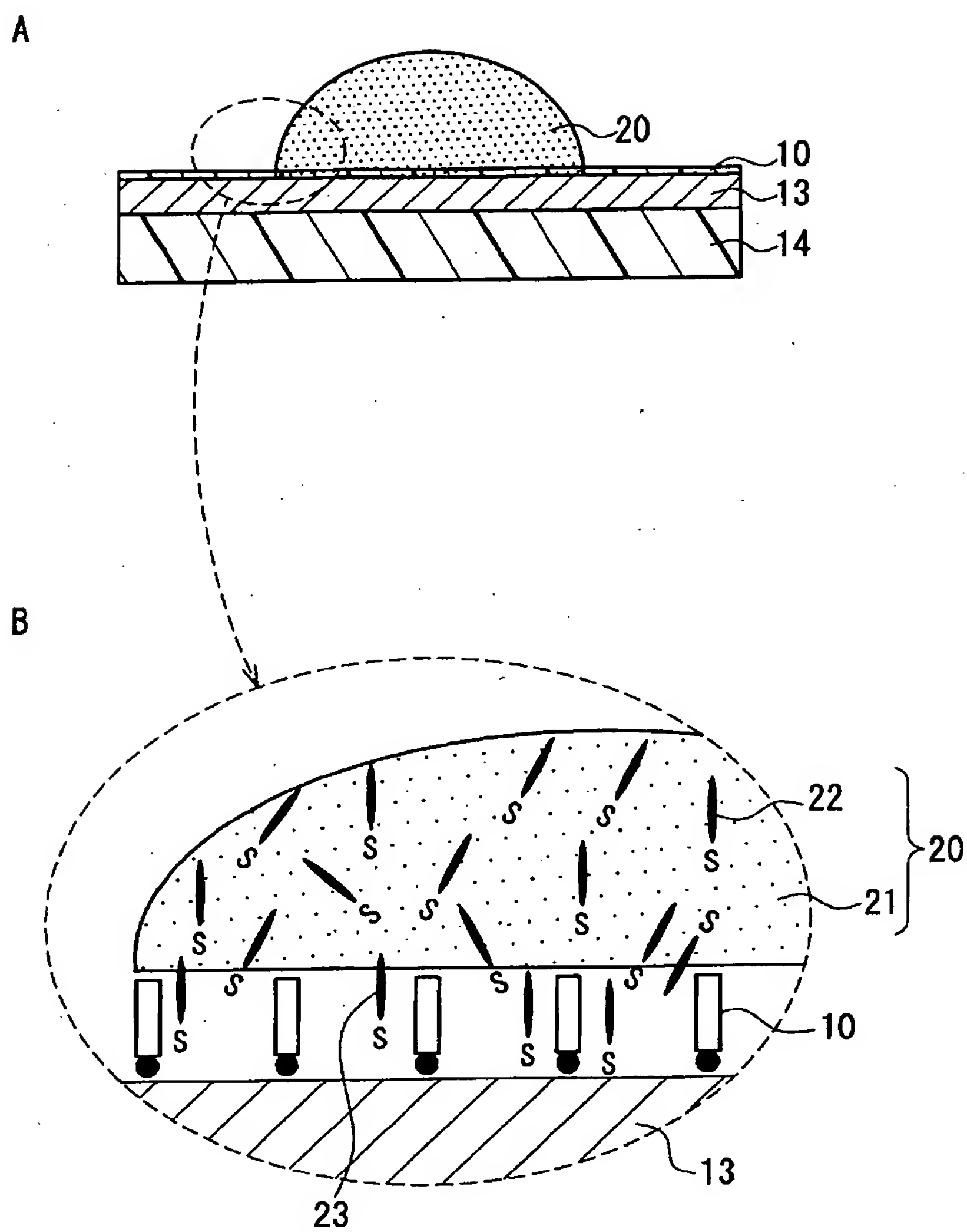
[18] 前記基板は、樹脂製である請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

[19] 前記金属パターンは、配線パターン又は装飾パターンである請求項10に記載の金属パターンの製造方法。

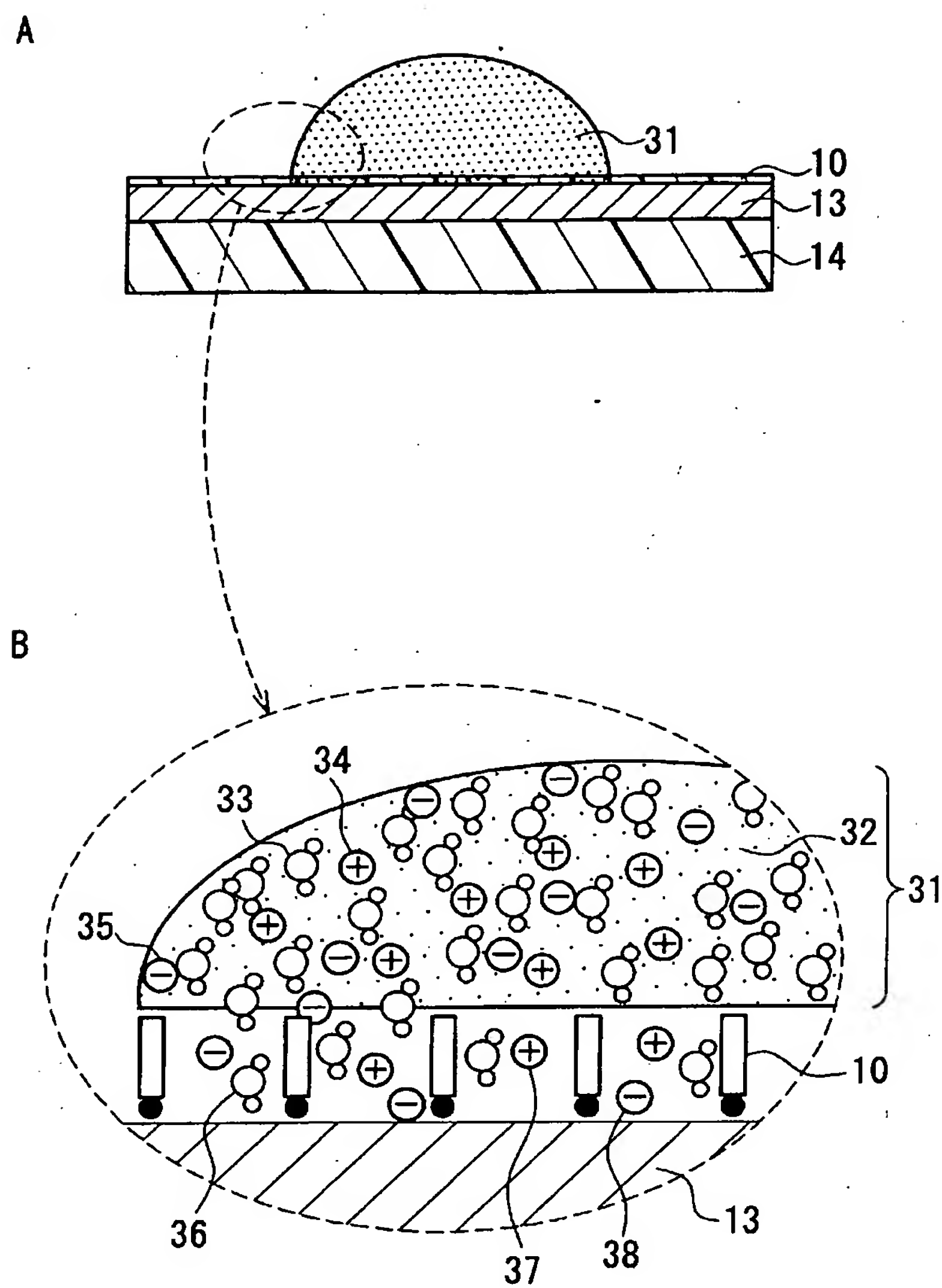
[図1]



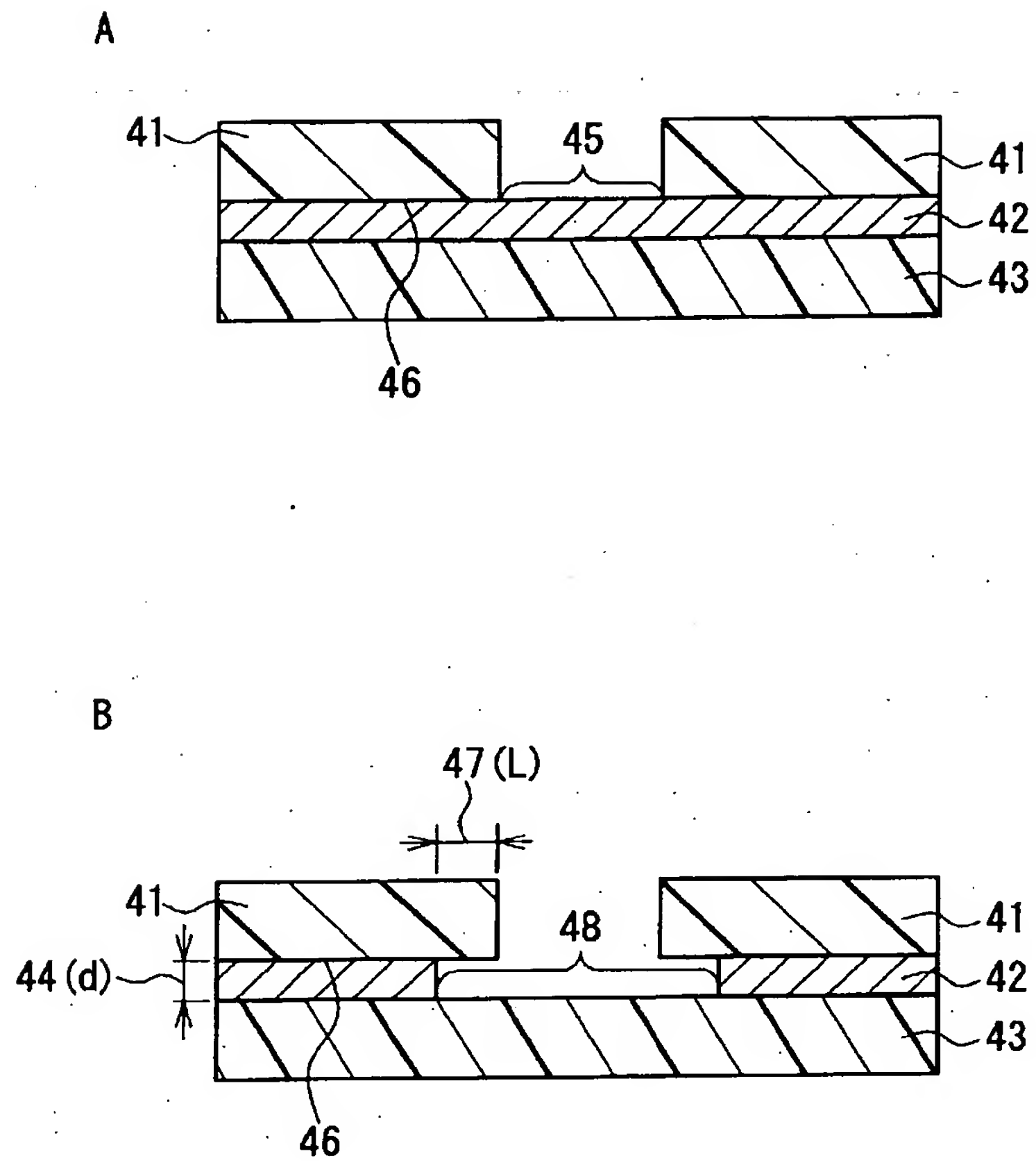
[図2]



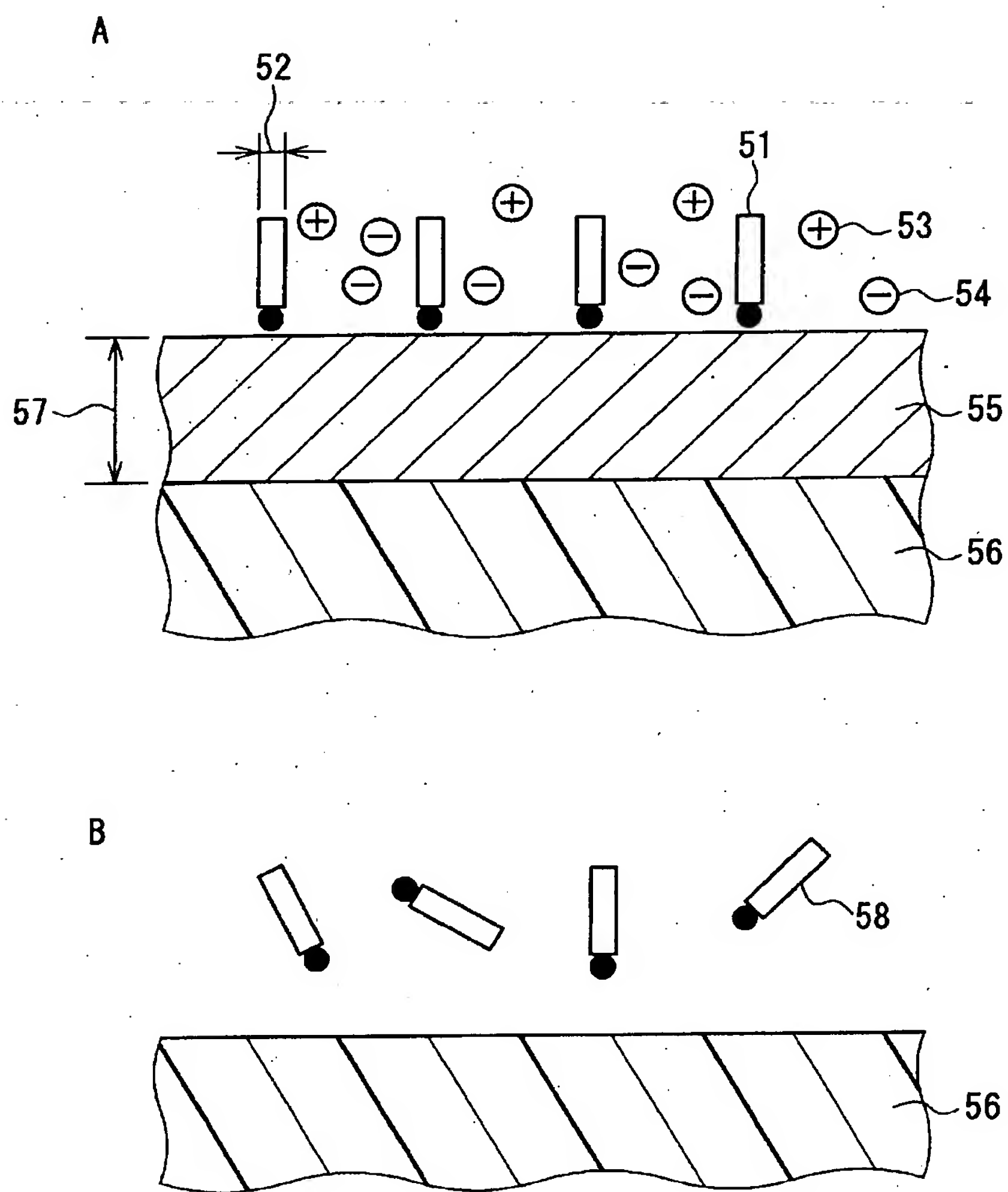
[図3]



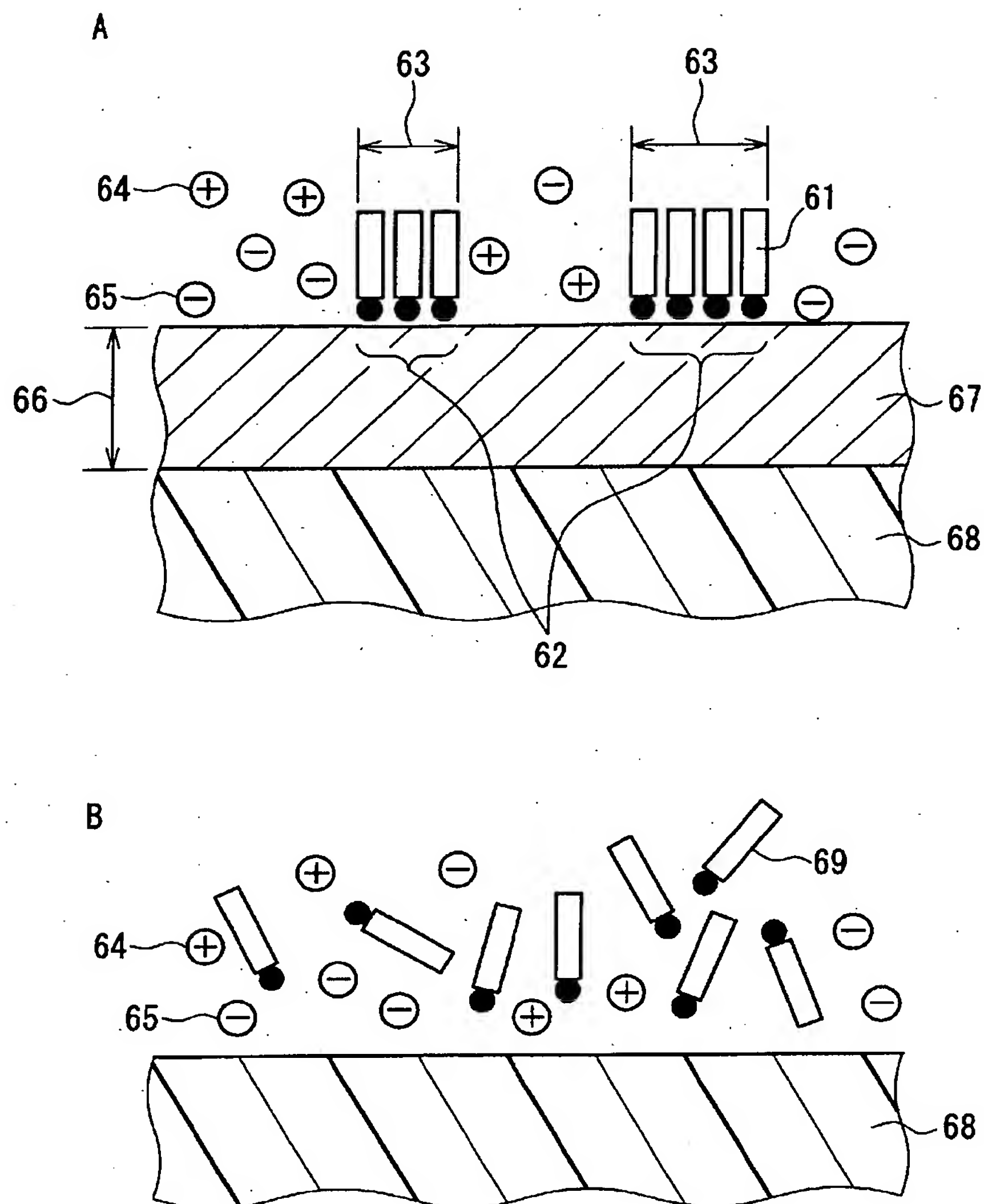
[図4]



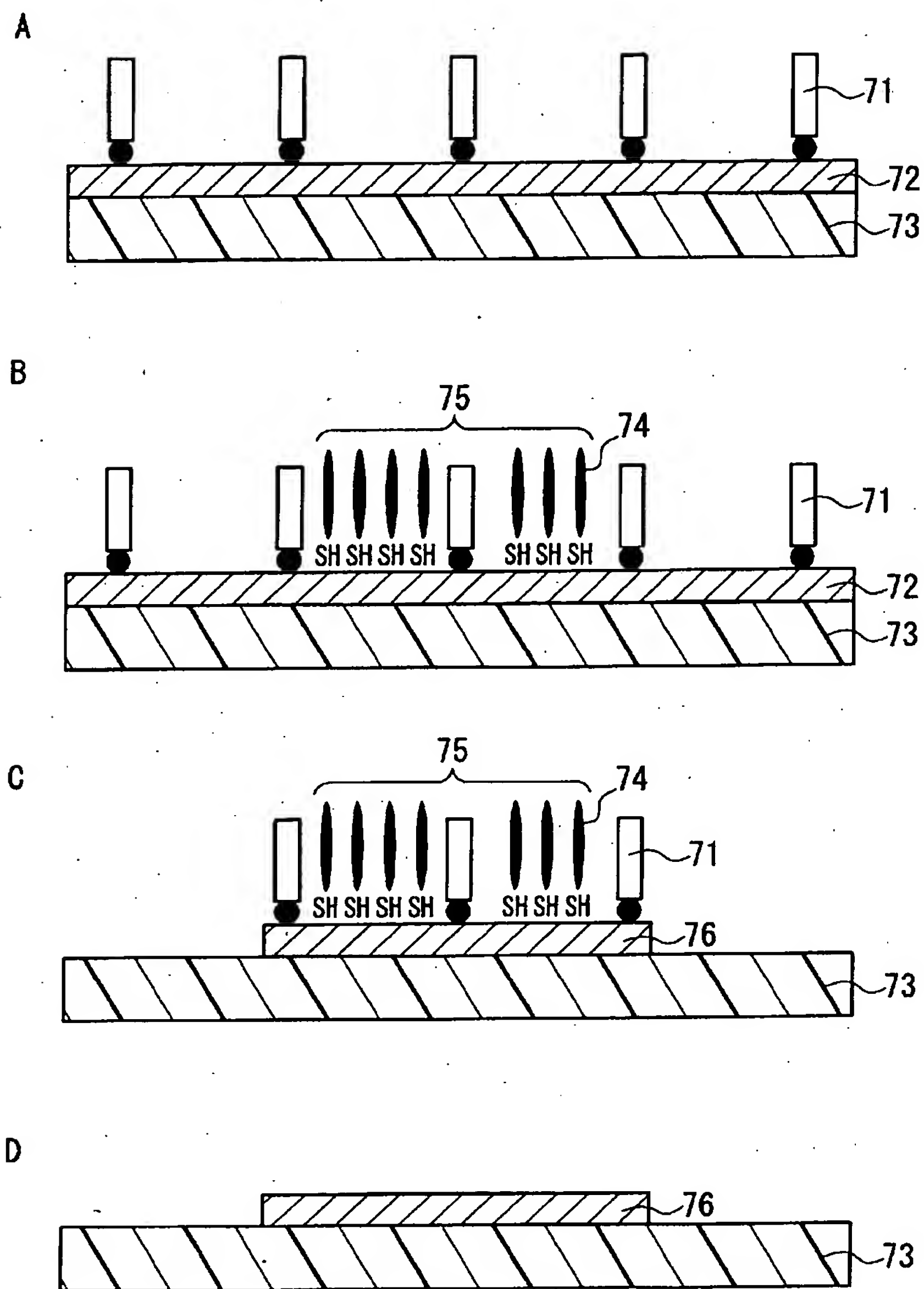
[図5]



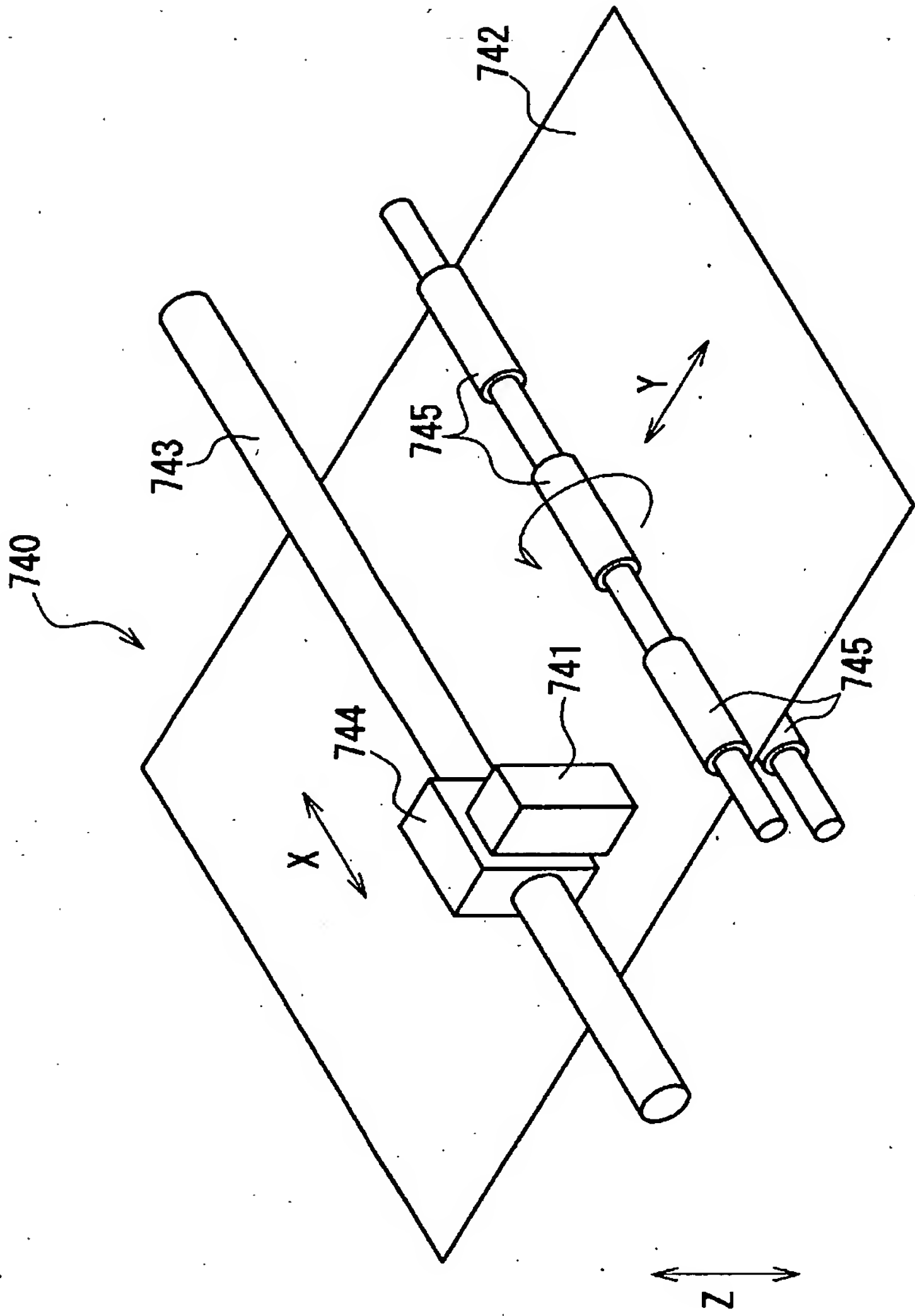
[図6]



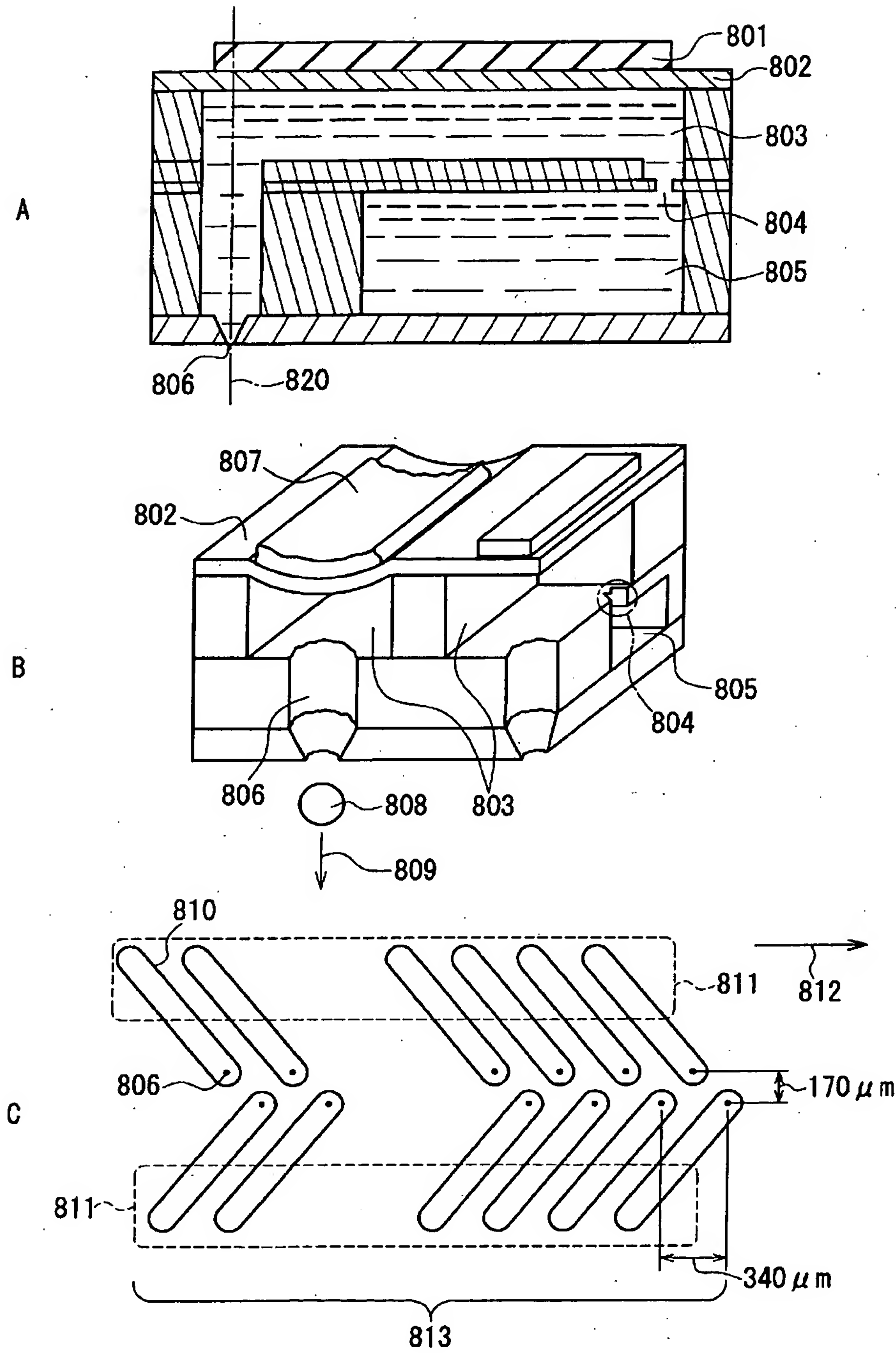
[図7]



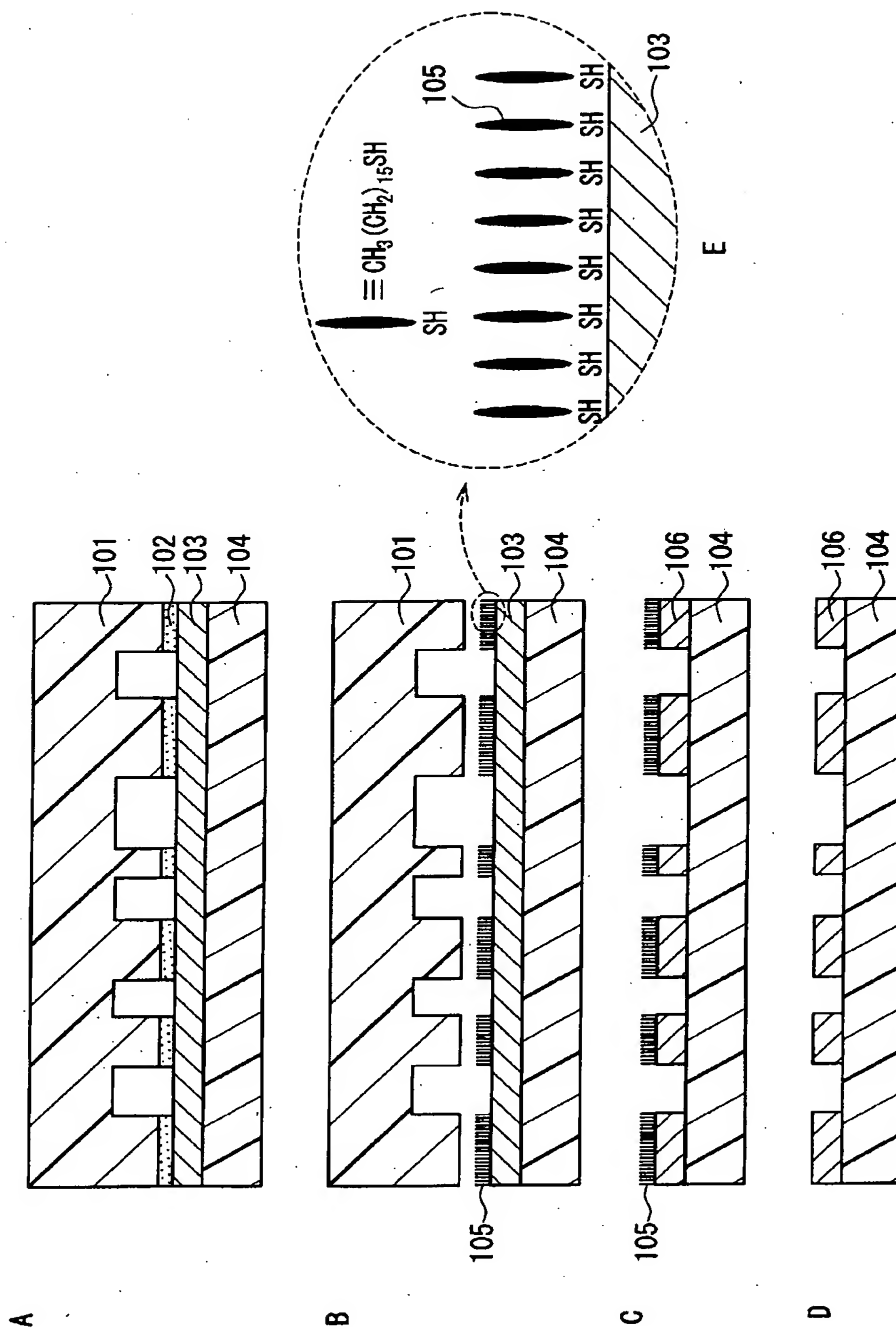
[図8]



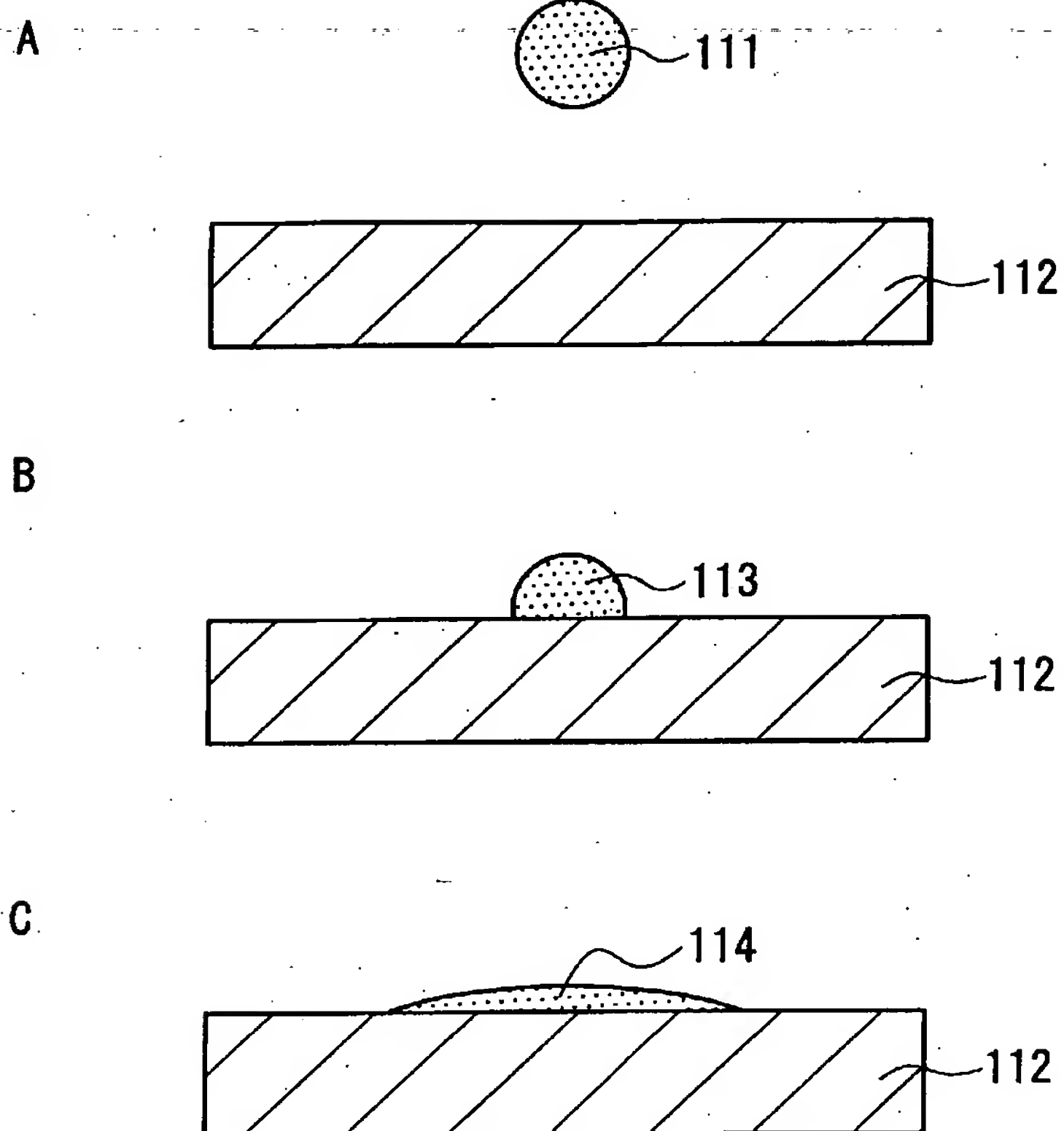
[図9]



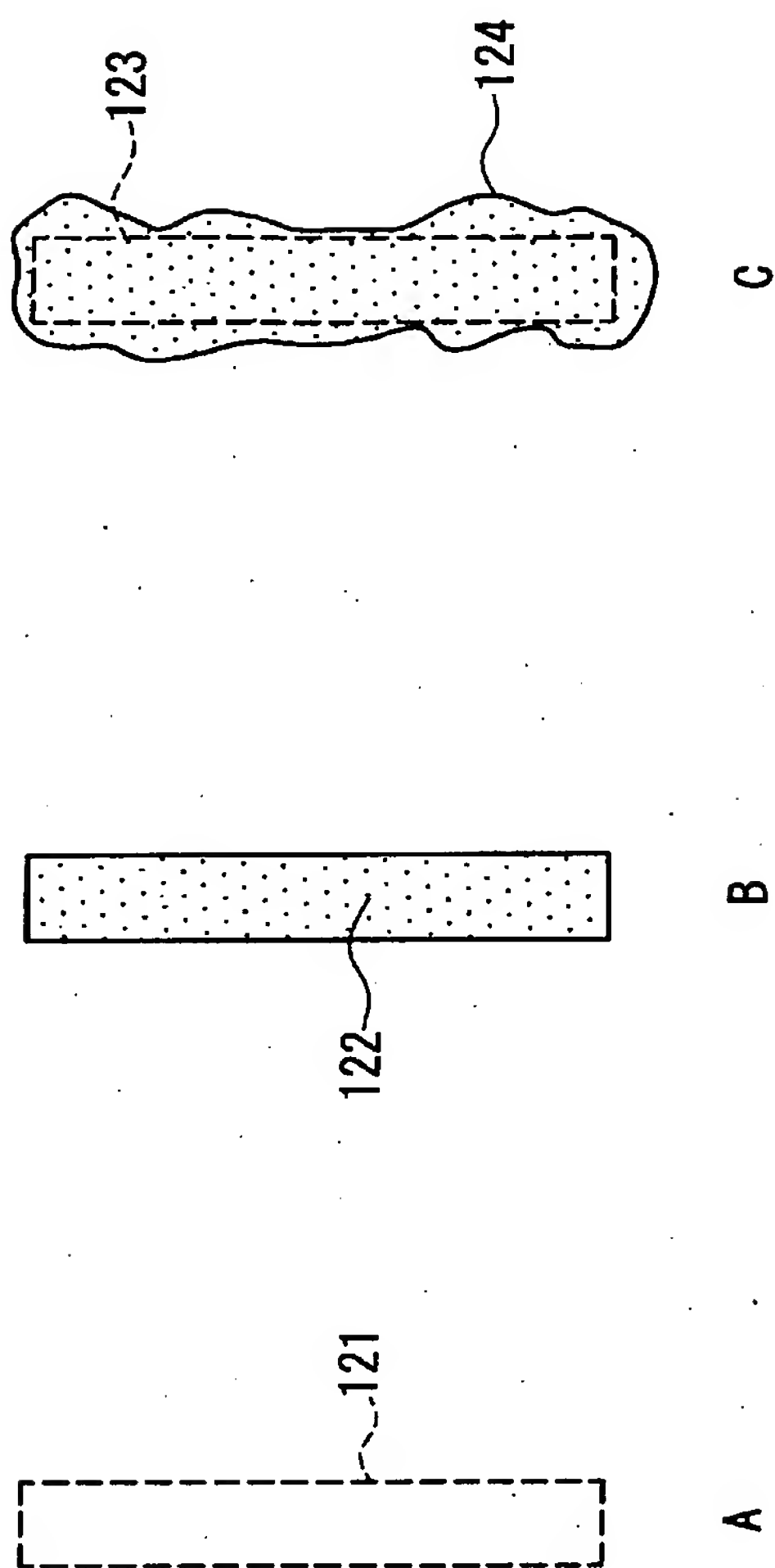
[図10]



[図11]

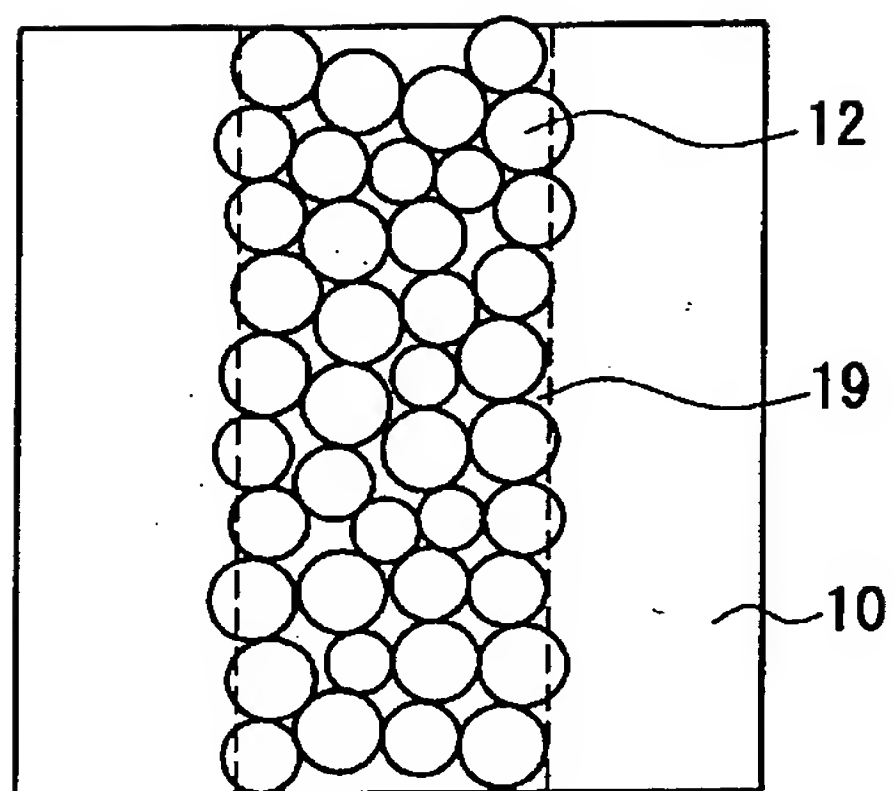


[図12]

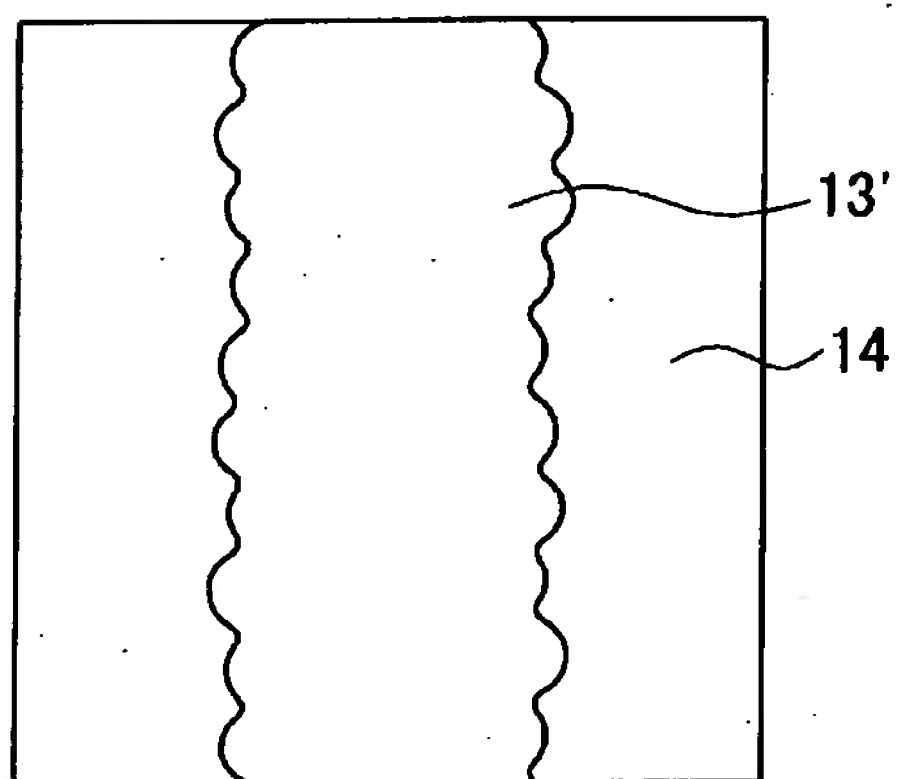


[図13]

A



B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H05K3/06, B32B9/00, 15/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H05K3/06, B32B9/00, 15/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-149831 A (Seiko Epson Corp.), 21 May, 2003 (21.05.03), (Family: none)	1-19
A	JP 2002-164635 A (Seiko Epson Corp.), 07 June, 2002 (07.06.02), & US 2002/0151161 A1	1-19
A	JP 2000-282240 A (Seiko Epson Corp.), 10 October, 2000 (10.10.00), (Family: none)	1-19
A	JP 11-174683 A (Seiko Epson Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), (Family: none)	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2005 (15.04.05)Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.